ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



29. BAND HEFT 4 AUGUST 1935

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Inhalt.

Seite

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Richard Kuhn, Lichtabsorption und Doppelbindung. (Eingegangen am 28. 6. 35.)

Karl Wilhelm Hausser, Richard Kuhn, Alexander Smakula, Lichtabsorption und Doppelbindung I. Aufgaben und Methoden. (Eingegangen 28. 6. 35.)

Karl Heinz Kreuchen und *Max Hoffer*, Lichtabsorption und Doppelbindung. II. Polyenaldehyde und Polyencarbonsäuren. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 35.)

Karl Heinz Kreuchen und *Adam Deutsch*, Lichtabsorption und Doppelbindung. III. Untersuchungen in der Furanreihe. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 35.)

Karl Wilhelm Hausser, Richard Kuhn und *Alex. Smakula*, Lichtabsorption und Doppelbindung. IV. Diphenylpolyene und Phenylpolyencarbonsäuren. (Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. 6. 35.)

Karl Wilhelm Hausser, Rich. Kuhn und *Georg Seitz*, Lichtabsorption und Doppelbindung. V. Über die Absorption von Verbindungen mit konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen bei tiefer Temperatur. (Mit 26 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 35.)

H.-G. Trieschmann, Oberflächenspannung und Solvatation. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 3. 7. 35.)

H. Beutler, Die Dissoziationswärme des Wasserstoff-Moleküls H_2, aus der Rotationsstruktur an der langwelligen Grenze des Absorptions-Kontinuums bei 850° bestimmt. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 7. 35.)

Karl Weber, Über die Rolle des Redoxpotentials und der Acidität bei der Fluorescenzlöschung in Lösungen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 7. 35.)

A. Thiessen und *Werner Wittstadt*, Kristalle und Schmelze im gedehnten Kautschuk. (Eingegangen am 16. 7. 35.)

Karl Wilhelm Hausser, Richard Kuhn und *Ernst Kuhn*, Lichtabsorption und Doppelbindung. VI. Über die Fluorescenz der Diphenylpolyene. (Mit 22 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 35.)

Kristallstruktur und Zusammensetzung des rhombischen Kobaltsilicides.

Von

Bertil Borén, Sven Ståhl und **A. Westgren.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 35.)

Auf Grund der Daten einer früher unternommenen röntgenkristallographischen Untersuchung wird die Kristallstruktur der kobaltreicheren intermediären Phase des Systems Kobalt—Silicium ermittelt. Die Formel Co_2Si hat sich dadurch als zutreffend erwiesen. Kantenlängen der rhombischen Einheitszelle: $a = 7\cdot095$ Å, $b = 4\cdot908$ Å, $c = 3\cdot730$ Å. Raumgruppe V_h^{16}. Die 8 Kobalt- und 4 Siliciumatome der Zelle besetzen drei 4-zählige Punktlagen

$$u\,v\,\tfrac{1}{4};\quad \bar{u}\,\bar{v}\,\tfrac{3}{4};\quad \bar{u}+\tfrac{1}{2},\ v+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{4};\quad u+\tfrac{1}{2},\ \bar{v}+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{3}{4};$$

und die Parameter sind für Co: $u_1 = 0\cdot103$, $v_1 = 0\cdot090$ und $u_2 = 0\cdot772$, $v_2 = 0\cdot193$; für Si: $u_3 = 0\cdot440$, $v_3 = 0\cdot070$.

Die dicht aneinander gelagerten Siliciumatome bilden Zickzackketten in der Richtung der c-Achse. Die Struktur ähnelt demnach den Atomanordnungen von FeB und Cr_3C_2, wo die Metalloidatome gleichfalls gefaltete Ketten bilden.

Im Rahmen der im hiesigen Institut unternommenen röntgenkristallographischen Untersuchungen von Metallegierungen unternahm einer der Verfasser vor ein paar Jahren eine Röntgenanalyse des Legierungssystems Kobalt—Silicium[1]). Aus den Pulverphotogrammen ergab sich, dass zwei intermediäre Phasen im System vorhanden sind. Die siliciumreichere derselben entspricht der Formel $CoSi$ und ist der Phase $FeSi$ völlig analog. Genaue Angaben über Atomlagen und Atomabstände wurden mitgeteilt. Das Pulverphotogramm der zweiten Phase θ liess sich rhombisch indizieren. Aus der quadratischen Form konnten die folgenden Werte der Kantenlängen der Elementarzelle ermittelt werden: $a = 7\cdot095$ Å, $b = 4\cdot908$ Å und $c = 3\cdot730$ Å (mittlere Fehler etwa $0\cdot003$ Å). Da keine Einzelkristalle ausgesondert werden konnten, war es unmöglich, die Indizierung durch Laue- und Dreh-

---

[1]) Borén, B., Arkiv Kemi **11** A, Nr. 5, 1933.

kristallaufnahmen zu bestätigen. Trotzdem konnte sie als zuverlässig betrachtet werden, da die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen $\sin^2\theta$-Werten sehr gut war und ausserdem die weitaus meisten der fehlenden Reflexe in den Photogrammen offenbar systematischer Natur waren. Es fehlten z. B. sämtliche Reflexe vom Typus $h0l$, wenn $h+l$ ungerade war. Ferner waren keine Reflexe vom Typus $0kl$ mit ungeradem k vorhanden. Die Auslöschungen dieser Art waren so viele, dass sie kaum zufällig sein konnten. Sie deuteten darauf hin, dass die Raumgruppe der θ-Phase entweder C_{2v}^{9} oder V_h^{16} ist.

In diesen Raumgruppen kommen nur 4- und 8-zählige Punktlagen vor. Demgemäss muss die Atomzahl der Elementarzelle ein Multipel von 4 sein. Aus Raumerfüllungsgründen ist es sehr wahrscheinlich, dass die Zelle 12 Atome enthält. Da es nicht gelang, die Phase homogen zu erhalten, war es auch nicht möglich durch chemische Analyse festzustellen, welcher Zusammensetzung das sicherlich sehr enge Homogenitätsgebiet entspricht. Co_2Si ist aber die einzige mögliche Formel, die mit einer Ungleichwertigkeit der beiden Atomarten in der Struktur vereinbar ist. Sie schien also sehr wahrscheinlich zu sein, und, wie im folgenden gezeigt wird, ist sie nun durch Ermittlung der Kristallstruktur der Phase bestätigt worden.

Die Kobaltatome können eine 8-zählige Lage der Raumgruppe V_h^{16} nicht besetzen. Es müssten nämlich dann zwei Metallatome auf die kurze Identitätsperiode c des Gitters kommen. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass in einem Kristall Kobaltatome einander so nahe wie $c/2$, d. h. 1·86 Å, kommen können. Es bleibt dann nur die Möglichkeit übrig, dass die 12 Atome der Zelle auf drei 4-zählige Punktlagen verteilt sind. Wenn wir versuchsweise die Voraussetzung machen, dass die Raumgruppe V_h^{16} ist, sind die Koordinaten einer dieser Lagen

$$u\,v\,\tfrac{1}{4};\ \bar{u}\,\bar{v}\,\tfrac{3}{4};\ \bar{u}+\tfrac{1}{2},\ v+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{4};\ u+\tfrac{1}{2},\ \bar{v}+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{3}{4}.$$

Wir werden also vor die Aufgabe gestellt, sechs Parameterwerte zu bestimmen. Mit Ausnutzung der Reflexe vom Typus $0kl$ und $h0l$, wo h und k auch gleich Null sein können, können annähernd richtige Werte von u und v ermittelt werden. Durch eine zeitraubende sukzessive Approximation lassen sich die Parameter verbessern und es stellt sich schliesslich heraus, dass die beste Übereinstimmung

zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten erreicht wird, wenn die folgenden Werte gewählt werden:

$$Co: \begin{cases} u_1 = 0{\cdot}103, & v_1 = 0{\cdot}090; \\ u_2 = 0{\cdot}772, & v_2 = 0{\cdot}193; \end{cases}$$
$$Si: \quad u_3 = 0{\cdot}440, \quad v_3 = 0{\cdot}070.$$

Zur Intensitätsberechnung wurde die übliche Formel benutzt:

$$J \sim f \frac{1 + \cos^2 2\,\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \left| \sum_1^n a F_a e^{2\pi i (hx + ky + lz)} \right|^2,$$

wo f der Häufigkeitsfaktor, θ der Glanzwinkel und F_a der Atom-F-Faktor (aus den von L. Pauling und J. Sherman veröffentlichten Tabellen erhalten[1])). hkl sind die Millerschen Indices und xyz

Tabelle 1. Pulverphotogramm von Co_2Si. $Fe-K$-Strahlung. Vergleich beobachteter und berechneter Intensitäten.

hkl	$\sin^2\theta$	Intensität		hkl	$\sin^2\theta$	Intensität		hkl	$\sin^2\theta$	Intensität	
		beob.	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.
1 0 1	0·0857	ss	0·7	3 1 2	0·4746	s	1·3	2 1 3	0·7179	—	0·0
2 1 0	0·1130	ss	0·5	2 3 1	0·4908	—	0·0	4 2 2	0·7213	s	2·2
1 1 1	0·1245	m	4·5	2 2 2	0·4983	m	3·1	0 2 3	0·7600	st	10
0 2 0	0·1552	—	0·0	5 1 0	0·5029	ss	0·3	2 4 1	0·7625		
1 2 0	0·1738	—	0·0	3 3 0	0·5165	—	0·1	5 1 2	0·7721		
2 1 1	0·1802	s	2·8	4 2 1	0·5193	—	0·1	3 0 3	0·7720	st	10
3 1 0	0·2060	s	2·3	5 0 1	0·5317	—	0·2	6 1 1	0·7729		
0 2 1	0·2225	st	18	4 0 2	0·5661	—	0·0	1 2 3	0·7786	s	2·9
2 2 0	0·2298	m	5·1	5 1 1	0·5705	—	0·0	3 3 2	0·7853	—	0·2
3 0 1	0·2345	st	23	3 3 1	0·5833	ss	0·3	3 4 0	0·7882	—	0·0
1 2 1	0·2410	st	10	3 2 2	0·5912	m	7·4	3 1 3	0·8108	ss	1·1
0 0 2	0·2688	st	11	4 1 2	0·6049	ss	0·7	5 3 0	0·8138	—	0·1
3 1 1	0·2731	s	2·9	0 4 0	0·6210	—	0·2	6 2 0	0·8241	—	0·0
2 2 1	0·2967	—	0·1	5 2 0	0·6297	—	0·0	2 2 3	0·8343	—	0·0
4 0 0	0·2973			1 0 3	0·6234	—	0·0	3 4 1	0·8554	ss	0·9
3 2 0	0·3224	st	8·0	1 3 2	0·6367	—	0·2	5 3 1	0·8810	m	3·7
1 1 2	0·3262	ss	0·6	1 4 0	0·6393	m	2·9	5 2 2	0·8885	—	0·1
4 1 0	0·3361	ss	0·9	4 3 0	0·6466	—	0·1	0 4 2	0·8900	m	6·7
2 0 2	0·3431	—	0·2	1 1 3	0·6622	ss	0·2	6 2 1	0·8911		
1 3 0	0·3679	ss	0·3	6 0 0	0·6686	s	1·3	1 4 2	0·9084	m	9·4
2 1 2	0·3819	—	0·1	5 2 1	0·6869	s	1·7	4 3 2	0·9154	—	0·1
3 2 1	0·3896	—	0·0	0 4 1	0·6882			4 4 0	0·9183	—	0·7
4 1 1	0·4030	ss	0·2	2 3 2	0·6936	ss	1·2	3 2 3	0·9272	—	0·0
0 2 2	0·4240	ss	0·8	2 4 0	0·6951			6 0 2	0·9385	m	5·8
2 3 0	0·4236			1 4 1	0·7068	s	1·8	4 1 3	0·9400		
1 2 2	0·4426	—	0·0	6 1 0	0·7077						
4 2 0	0·4522	s	1·5	4 3 1	0·7138	ss	1·0				

[1]) Pauling, L. und Sherman, J., Z. Kristallogr. 81 (1932) 1.

die Atomkoordinaten. Die geschätzten Intensitäten sind mit ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark und st = stark bezeichnet.

In der Tabelle 1 sind die beobachteten und die unter Voraussetzung der angegebenen Parameterwerte berechneten Intensitäten wiedergegeben. Dabei sind die Daten eines mit *Fe*–*K*-Strahlung neu aufgenommenen Pulverphotogrammes benutzt. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Die Anordnung der Atome im Elementargebiet wird in der Fig. 1 veranschaulicht. Aus derselben ist zu ersehen, dass die Siliciumatome

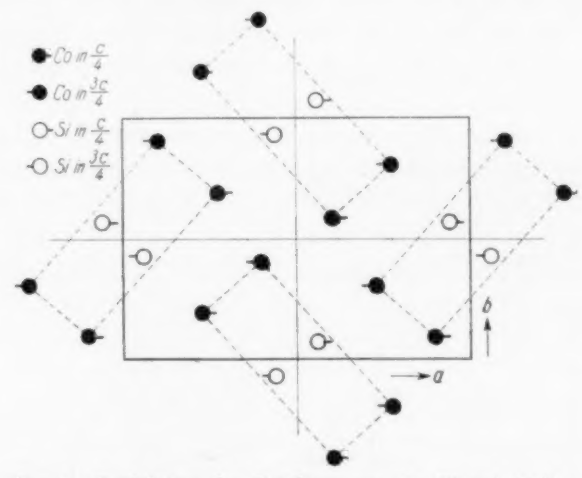


Fig. 1. Projektion der Struktur von Co_2Si auf (001).

atome in den grössten Hohlräumen zwischen den Kobaltatomen gefaltete Ketten in der Richtung der *c*-Achse bilden. Der Abstand zwischen zwei Nachbarn einer solchen Kette beträgt 2·15 Å, was einem Siliciumatomradius von nur 1·08 Å entspricht. Dieser Wert ist zwar sehr klein, aber abnorm kurze Atomabstände sind nicht ungewöhnlich in den intermediären Phasen der Legierungen von Silicium mit Eisen und den dem Eisen nächststehenden Übergangsmetallen[1]).

Der kleinste Abstand zwischen zwei Kobaltatomen beträgt 2·40 Å. Sechs Metallatome umgeben jedes Siliciumatom in Entfernungen von 2·38 bis 2·57 Å und noch fünf befinden sich auf dem Abstande 2·74 Å vom Siliciumatom.

[1]) Vgl. Phragmén, G., Jernkont. Ann. **107** (1923) 131. Borén, B., loc. cit.

Wie in der Fig. 1 durch gestrichelte Linien angedeutet wird, fallen die Projektionen der den Siliciumatomen nächstliegenden Kobaltatome auf die Eckpunkte anscheinend ganz regelmässiger Rechtecke. Die Struktur ähnelt auffallend der Atomanordnung von FeB und CoB[1]) sowie der von Cr_3C_2[2]). In den Kristallen aller dieser Substanzen bilden die miteinander eng verknüpften Metalloidatome gefaltete Ketten.

---

[1]) BJURSTRÖM, T., Arkiv Kemi **11** A, Nr. 5, 1933. [2]) HELLBOM, K. und WESTGREN, A., Svensk kem. Tidskr. **45** (1933) 141.

Stockholms Högskola, Institut für allgemeine und anorganische Chemie.
Mai 1935.

Die photochemische Oxydation von Mandelsäure durch Methylenblau unter Verwendung von Uranylnitrat als Photosensibilisator.

Von

J. C. Ghosh, **D. S. Narayanmurti** und **N. K. Roy**.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 2. 35.)

Die Oxydation der Mandelsäure durch Methylenblau mit Hilfe des Uranylions als Photokatalysator wird für monochromatische Strahlungen von der Wellenlänge **436**, **366**, **313 + 334** und **254** mμ untersucht. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich quantitativ durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{I_{\text{abs von } (UO_2^{2+})}}{N h \nu} \cdot \frac{k_4\,[\text{Mandelsäure}]}{k_2 + k_4\,[\text{Mandelsäure}]} \cdot \frac{1}{1 + k_3 [UO_2^{2+}]/(k_2 + k_4\,[\text{Mandelsäure}])}.$$

Die Werte von k_3 und k_2 ergeben sich aus den Untersuchungen von Wawilow über die Phosphorescenzstrahlung von Uranylsalzen. Wenn diese Werte in die obige Gleichung eingesetzt werden, dann liefert diese gute Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit gefundenen Geschwindigkeiten jener photosensibilisierten Reaktion.

Einleitung.

Eine wässerige Lösung von Uranylnitrat und Mandelsäure ist lichtempfindlich. Bei der Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe entwickelt die Lösung einen starken Geruch nach Benzaldehyd; infolge der Bildung des Uranosalzes nimmt sie eine grüne Färbung an. Es war zu erwarten, dass ein Oxydationsmittel wie Methylenblau, das Urano- zum Uranylsalz zurückoxydieren und letzteres somit als wahrer Photokatalysator wirken würde. Dies ist nach unseren Untersuchungen, über die im folgenden berichtet werden soll, tatsächlich der Fall.

Experimentelles.

Die Methylenblaukonzentration in dem rechteckigen Reaktionsgefäss ($18 \times 18 \times 5$ mm) wurde durch die mit einem Spektrometer nach König-Martens bestimmte Lichtabsorption (540 mμ) gemessen. Die Photometerablesungen werden bei den benutzten Konzentrationen von dem Uranylnitrat in der Lösung nicht merklich beeinflusst. Wechselnde H^+-Konzentrationen ändern zwar bekanntlich das Absorptionsspektrum des Farbstoffes; jedoch haben die kleinen p_H-Änderungen, die durch die Konzentrationsänderungen der Mandelsäure

infolge der Reaktion bewirkt werden, keinen Einfluss auf die Extinktion bei 540 $m\mu$. Bei der Auftragung von log tg α (α = Spektrometerwinkel) gegen die entsprechenden Methylenblau-Konzentrationen ergibt sich eine gerade Linie. Somit ist bei jedem Versuch der in irgendeinem Augenblick gemessene Wert von α ein Mass für die momentan vorhandene Methylenblaukonzentration.

Die Strahlung der verwendeten Quarz-*Hg*-Lampe wurde in der üblichen Weise parallelisiert. Das Reaktionsgefäss hatte planparallele Quarzwände mit verschmolzenen Verbindungen; es stand in einem doppelwandigen Metallgefäss mit einem Quarzfenster. Durch den Zwischenraum zirkulierte das Wasser aus einem Thermostaten, so dass die Temperatur des Reaktionsgefässes konstant blieb. — Zur Monochromatisierung wurden folgende Filter verwendet:

436 $m\mu$: Blaufilter (U. 4) von Schott u. Gen. + 2 cm^3 einer 2%igen Kupfersulfatlösung in Wasser;

366 ,, : Ultraviolettfilter (1 mm) von Chance Bros. + 2 cm^3 jener Lösung;

313 | 334 ,, : Ultraviolettfilter (1 mm) von Chance Bros. + 1 cm^3 Kupfersulfatlösung + 1 cm^3 einer 2%igen Kaliumchromatlösung[1]). Dieses für die Wellenlänge 313 $m\mu$ empfohlene Filter, lässt nach unseren Beobachtungen auch die Wellenlänge 334 $m\mu$ in erheblichem Umfange durch.

254 ,, : OLDENBURG-Filter von Zeiss.

Es wurde kein Versuch gemacht, den sichtbaren Teil der roten Strahlen herauszufiltern, da diese Strahlen keinen Einfluss auf die Reaktion haben.

Die verwendeten Chemikalien waren: Mercks Methylenblau extra rein, frei von Zinkchlorid; Kahlbaums reines Uranylnitrat und Mandelsäure sowie über Baryt und Kaliumpermanganat destilliertes Wasser.

Experimentelle Ergebnisse.

Es tritt keine Konzentrationsänderung des Methylenblaues ein, wenn 1. eine Mischung aus 0·1 mol. Uranylnitrat, 0·1 mol. Mandelsäure und $^1/_{2500}$ mol. Methylenblau 24 Stunden lang im Dunkeln aufbewahrt wird; 2. wenn eine Mischung aus 0·1 mol. Mandelsäure und $^1/_{2500}$ mol. Methylenblau 6 Stunden lang mit der Gesamtstrah-

---

[1]) Vgl. Trans. Faraday Soc. **39** (1933) 369.

lung der *Hg*-Lampe belichtet wird; 3. wenn ein Gemisch aus 0·1 mol. Uranylnitrat und $^1/_{2500}$ mol. Methylenblau in ähnlicher Weise belichtet wird.

Dagegen erhielten wir bei der Bestrahlung eines Gemisches aus 0·1 mol. Uranylnitrat, 0·1 mol. Mandelsäure und $^1/_{2500}$ mol. Methylenblau mit den verschiedenen Wellenlängen folgende Ergebnisse:

546 mμ : Innerhalb von 6 Stunden keine Reaktion.

436 „ : Nach einer anfänglichen Induktionsperiode erfolgt die Reaktion ziemlich schnell.

365 „ : Die Reaktion findet nach einer kleineren Induktionsperiode als im vorigen Falle statt.

313, 334 „ : Die Reaktion verläuft nach einer kleinen Induktionsperiode schnell.

254 „ : Die Reaktion verläuft nach einer kleinen Induktionsperiode schnell.

Jedoch nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit allmählich zu, und es ergeben sich keine reproduzierbaren Werte. Die folgende Tabelle ist ein typisches Beispiel hierfür.

Tabelle 1. Konzentrationen: Uranylnitrat = 0·01 mol., Mandelsäure = 0·025 mol., Methylenblau = $^1/_{2500}$ mol.

Zeit in Minuten	Spektrometerablesung	Konzentration von Methylenblau x	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
$t+0$	66·0	$34·6\cdot10^{-5}$	—
$t+69$	62·0	$27·1\cdot10^{-5}$	$0·109\cdot10^{-5}$
$t+99$	58·5	$21·0\cdot10^{-5}$	$0·203\cdot10^{-5}$
$t+139$	51·5	$9·9\cdot10^{-5}$	$0·278\cdot10^{-5}$

t ist ein beliebiger Zeitpunkt nach der Induktionsperiode.

Um festzustellen, ob die Reaktionsprodukte eine katalytische Wirkung ausüben, haben wir den obigen Versuch mit einem Gemisch aus Uranylnitrat, Methylenblau und Mandelsäure, das kräftig mit Benzaldehyd geschüttelt wurde, wiederholt. Wir fanden, dass der Benzaldehyd keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. — Um weiter festzustellen, ob Benzaldehyd oxydiert wird, haben wir ein kräftig mit Benzaldehyd geschütteltes Gemisch aus Uranylnitrat und Methylenblau bestrahlt. Jedoch trat keine Entfärbung des Methylenblaues hierbei ein, so dass also der Benzaldehyd nicht reagiert.

Zur Beantwortung der Frage, ob der gelöste Sauerstoff für die obigen unerwarteten Ergebnisse verantwortlich zu machen sei, liessen wir vor der Belichtung des Reaktionsgemisches Stickstoff hindurch perlen. Wie die folgende Tabelle zeigt, tritt eine Induktionsperiode auf, nach deren Ablauf die Reaktion (unter jener Vorsichtsmassnahme) bezüglich des Methylenblaues nullmolekular ist. Die Induktionsperiode konnte auf diese Weise zwar beträchtlich verkürzt, aber nicht gänzlich beseitigt werden.

Tabelle 2. Konzentrationen: Methylenblau = $^1/_{2500}$ mol., Uranylnitrat = 0·01 mol., Mandelsäure = 0·1 mol. $\lambda = 365$ mμ.

Zeit in Minuten	Spektrometerablesung	Molare Konzentration von Methylenblau x	$\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot 10^5$
$t+0$	68·0	$37 \cdot 10^{-5}$	—
$t+44$	65·0	$31{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	0·127
$t+82$	62·0	$26{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	0·128
$t+142$	56·5	$18{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	0·135
			Mittel: 0·130

t ist wieder ein beliebiger Zeitpunkt nach der Induktionsperiode.

Extinktionskoeffizienten von Uranylnitrat, Mandelsäure und Methylenblau. Die Extinktionskoeffizienten wurden auf zwei Wegen gemessen: a) Bei grosser Intensität der einfallenden Strahlung (auch nach dem Durchgang durch die Filter) wurde die einfallende und durchgelassene Strahlung mit einem Mollschen Galvanometer und einer Thermosäule gemessen, nach vorheriger Eichung mit einer vom Bureau of Standards geprüften Vergleichslampe. b) Mit einem Hilgerschen Quarzmonochromator mit sehr grosser Apertur wurde eine bestimmte Wellenlänge der Quecksilberlampe isoliert. Die Intensität der durch das Reaktionsgefäss gegangenen Strahlung wurde mit einem Mollschen Doppelrelai gemessen, das eine Ablenkung von 5 mm pro Erg/cm² und sec (an der Oberfläche der Thermosäule) ergab. Die experimentellen Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Ghosh und Mitra[1]) fanden, dass der Extinktionskoeffizient von Uranylsalzen in Gegenwart von Mandelsäure viel grösser als in reinem Wasser ist; diese höheren Werte sind in der folgenden Tabelle unter b) mit angeführt.

[1]) Ghosh und Mitra, J. Ind. chem. Soc. 4 (1927) 353.

Tabelle 3.

Zusammensetzung der Lösung	Gemessene Werte von $\varepsilon = \frac{\ln I_0 - \ln I_t}{c \cdot d}$ bei $\lambda = 436$ mμ	365 mμ	313 / 334 mμ	254 mμ
a) 0·125 mol. $UO_2(NO_3)_2$	$\varepsilon = 6{\cdot}5$	6·6	Praktisch vollständ. Absorption	
0·0125 mol. $UO_2(NO_3)_2$	—	—	—	480
0·00625 mol. $UO_2(NO_3)_2$	—	—	—	500
b) 0·1 mol. $UO_2(NO_3)_2$ mit einem Überschuss an Mandelsäure	$\varepsilon_1 = 15$	20	50	—
dasselbe mit 0·005 mol. $UO_2(NO_3)_2$	$\varepsilon_1 = $ —	—	—	1200
c) $^1/_{5000}$ mol. Methylenblau	$\varepsilon_2 =$ sehr klein	2500	9000	—
$^1/_{10000}$ mol. Methylenblau		—	—	13000

Die von dem Uranylnitrat — dem einzigen photoaktiven Bestandteil des Systems — absorbierte Strahlung wurde nach folgender Näherungsformel berechnet:

$$I_{\rm abs} = I_0 \left[1 - e^{-(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2) d}\right] \cdot \varepsilon_1 c_1 / (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2). \qquad \text{(I)}$$

Darin bedeutet I_0 die Intensität der einfallenden Strahlung, ε_1 den vergrösserten Extinktionskoeffizient von Uranylnitrat in Anwesenheit von Mandelsäure, c_1 die Konzentration des Uranylnitrates, ε_2 den Extinktionskoeffizient von Methylenblau und c_2 dessen Konzentration.

Es ist zu beachten, dass eine nullmolekulare Geschwindigkeitskonstante (also eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit) zu der Folgerung führen muss, dass die vom Uranylion in der Lösung absorbierte Strahlungsenergie unabhängig von der relativen Konzentration des Methylen- und Leukomethylenblaues, also $\varepsilon_2 c_2$ in Gleichung (I) praktisch konstant ist, gleichgültig, ob dies auf dem Methylenblau oder einer Mischung aus Methylenblau und Leukobase beruht.

Einfluss der Konzentration der Mandelsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Da sich bei einer Änderung der Konzentration der Mandelsäure auch das p_H der Lösung ändert, wurde zuerst der Einfluss des p_H auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse.

Hiernach ist der p_H-Wert der Lösung ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Jede beobachtete Wirkung einer Konzentrationsänderung der Mandelsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Tabelle 4. Konzentrationen: $UO_2(NO_3)_2 = 0{\cdot}01$ mol., Methylenblau $= {}^1/_{2500}$ mol.

Konzentration der Mandelsäure mol.	Konzentration der Salpetersäure norm.	I_0	Wellen-länge in mμ	$\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot 10^5$
0·05	0·1	342	342	0·100
0·05	0	342	342	0·103
0·0025	0·01	342	342	0·042
0·0025	0	342	342	0·043
0·0025	0·01	477	366	0·058
0·0025	0	477	366	0·057
0·005	0·01	306	{313, 334}	0·06
0·005	0	306	334	0·065
0·0025	0·01	288	254	0·102
0·0025	0	288	254	0·104

muss also auf anderen Ursachen beruhen. Tatsächlich ergibt sich bei der Auftragung der reziproken Reaktionsgeschwindigkeiten aus Tabelle 5 gegen die reziproken Konzentrationen der Mandelsäure (vgl. Fig. 1) für jede eingestrahlte Wellenlänge eine gerade Linie.

Tabelle 5. Methylenblaukonzentration $= {}^1/_{2500}$ mol.

$[UO_2(NO_3)_2]$	I_0	λ in $\mu\mu$	[Mandel-säure]	$\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot 10^5$
0·12	342	436	0·001	0·04
0·12	342	436	0·005	0·12
0·12	342	436	0·05	0·23
0·12	342	436	0·1	0·24
0·01	342	436	0·0025	0·042
0·01	342	436	0·01	0·078
0·01	342	436	0·05	0·102
0·01	342	436	0·1	0·112
0·01	497	365	0·0025	0·058
0·01	497	365	0·01	0·105
0·01	497	365	0·05	0·132
0·01	497	365	0·1	0·134
0·0025	288	254	0·0025	0·104
0·0025	288	254	0·005	0·145
0·0025	288	254	0·05	0·22
0·0025	288	254	0·1	0·23

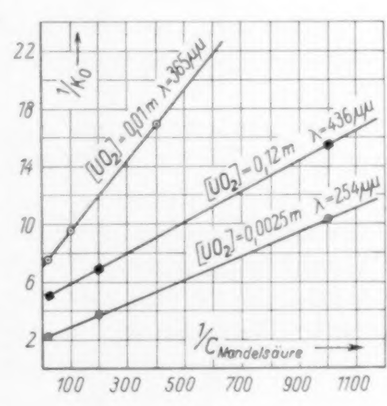


Fig. 1.

Die Bedeutung dieser Ergebnisse wird weiter unten diskutiert werden.

Die Geschwindigkeitskonstante und die Intensität der einfallenden Strahlung. Die Intensität der einfallenden Strahlung wurde durch Quarzlinsen mit verschiedenen Brennweiten geändert. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 6. Anfangskonzentrationen: Methylenblau = $^1/_{2500}$ mol., Mandelsäure = 0·05 mol.

$[UO_2(NO_3)_2]$ mol.	I_0 Erg	λ mμ	$k_0 \cdot 10^5$	I_0' Erg	λ' mμ	$k_0' \cdot 10^5$	I_0/I_0'	k_0/k_0'
0·01	800	436	0·23	342	436	0·102	2·3	2·28
0·02	800	436	0·32	342	436	0·14	2·3	2·3
0·04	800	436	0·46	342	436	0·20	2·3	2·3
0·005	950	366	0·17	477	366	0·084	2	2
0·01	950	366	0·265	477	366	0·131	2	2
0·02	950	366	0·395	477	366	0·200	2	2
0·005	306	{334 313}	0·10	200	{334 313}	0·07	1·53	1·43
0·01	306	313	0·19	200	313	0·13	1·53	1·5
0·02	306	313	0·30	200	313	0·25	1·53	1·5
0·04	306	313	0·41	200	313	0·28	1·53	1·5
0·0025	290	254	0·22	180	254	0·13	1·6	1·7
0·005	290	254	0·30	180	254	0·19	1·6	1·6
0·01	290	254	0·42	180	254	0·24	1·6	1·75
0·02	290	254	0·42	180	254	0·25	1·6	1·7

Man sieht, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Intensität der einfallenden Strahlung ist.

Die Einflüsse der durch den Photokatalysator absorbierten Strahlungsenergie und der Konzentration des Photosensibilisators auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die vom $UO_2(NO_3)_2$ absorbierte Energie wurde nach der Formel (1) berechnet; die hierzu erforderlichen Extinktionskoeffizienten wurden aus Tabelle 3 entnommen. Tabelle 7 enthält diese Energiewerte sowie die beobachteten und die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten; letztere ergaben sich aus der Gleichung

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k_0 \frac{I_{\text{abs}}}{1 + 17 \cdot [UO_2(NO_3)_2]}. \qquad \text{(II)}$$

Die Bedeutung dieser Gleichung wird später erörtert werden.

Tabelle 7. Konzentrationen: Mandelsäure = 0·05 mol., Methylenblau = $^{1}/_{2500}$ mol.

Konzentration von $UO_2(NO_3)_2$	Vom $UO_2(NO_3)_2$ absorbierte Strahlung	Beobachtete Geschwindigkeit $\cdot 10^5$	Berechnete Geschwindigkeit $\cdot 10^5$	
A. Einfallende Strahlung = 342 Erg/cm²·sec; $\lambda = 436$ mμ.				
0·005	12·74	0·06	0·05	
0·01	24·72	0·10	0·09	
0·02	47·6	0·14	0·15	$k_0 = 3·9 \cdot 10^{-3}$
0·04	88·6	0·20	0·21	
0·08	154·3	0·23	0·25	
0·12	203·0	0·24	0·26	
B. Einfallende Intensität = 790 Erg/cm²·sec; $\lambda = 436$ mμ.				
0·01	57·0	0·23	0·19	
0·02	110·0	0·32	0·32	$k_0 = 3·9 \cdot 10^{-3}$
0·04	205·0	0·46	0·47	
C. Einfallende Intensität = 477 Erg/cm²·sec; $\lambda = 366$ mμ.				
0·005	18·3	0·084	0·068	
0·010	35·9	0·131	0·126	
0·020	68·6	0·20	0·20	
0·040	125·8	0·285	0·30	$k_0 = 4 \cdot 10^{-3}$
0·080	213·6	0·32	0·36	
0·12	275·0	0·33	0·36	
0·16	319·0	0·33	0·34	
D. Einfallende Intensität = 950 Erg/cm²·sec; $\lambda = 366$ mμ.				
0·005	36·6	0·17	0·14	
0·01	71·7	0·26	0·24	$k_0 = 4 \cdot 10^{-3}$
0·02	137·0	0·40	0·41	
E. Einfallende Intensität = 306 Erg/cm²·sec; $\lambda = \frac{334}{313}$ mμ.				
0·005	17·0	0·10	0·12	
0·01	32·7	0·20	0·21	
0·02	59·9	0·32	0·34	$k_0 = 7·6 \cdot 10^{-3}$
0·08	158·0	0·50	0·51	
0·12	192·0	0·50	0·48	
F. Einfallende Intensität = 198 Erg/cm²·sec; $\lambda = \frac{334}{313}$ mμ.				
0·005	11·0	0·07	0·073	
0·01	21·1	0·13	0·13	$k_0 = 7·6 \cdot 10^{-3}$
0·02	39·0	0·25	0·22	
G. Einfallende Intensität = 306 Erg/cm²·sec; $\lambda = 254$ mμ.				
0·00125	61·6	0·13	0·14	
0·0025	102·0	0·22	0·22	
0·005	152·3	0·30	0·32	$k_0 = 2·36 \cdot 10^{-3}$
0·01	198·0	0·42	0·40	
0·02	233·4	0·42	0·40	

Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

Der aufzufindende Reaktionsmechanismus sollte folgende Eigenschaften der Reaktion erklären können:

1. Die Reaktion ist in bezug auf das Methylenblau (Anfangskonzentration $^1/_{2500}$ mol.) nullmolekular.

2. Unter sonst gleichen Bedingungen ist die reziproke Geschwindigkeitskonstante der reziproken Mandelsäurekonzentration proportional.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Intensität der einfallenden Strahlung direkt proportional.

4. Eine Konzentrationsänderung des Uranylnitrates beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der Gleichung (II), wenn die Konzentration der Mandelsäure 0·05 mol. (beträgt.

Diese Befunde lassen sich nun quantitativ deuten, wenn man folgenden Reaktionsmechanismus annimmt:

$$UO_2^{2+} + h\nu \rightarrow UO_2^{2+} \text{ (angeregt)} \tag{1}$$

$$UO_2^{2+} \text{ (angeregt)} \rightarrow UO_2^{2+} \text{ (normal)} + \text{Phosphorescenzstrahlung} \tag{2}$$

$$UO_2^{2+} \text{ (angeregt)} + UO_2^{2+} \rightarrow 2\, UO_2^{2+} \tag{3}$$

$$UO_2^{2+} \text{ (angeregt)} + \text{Mandelsäure} \rightarrow UO^{2+} + \text{Benzaldehyd} + H_2O \tag{4}$$

$$UO^{2+} + \text{Methylenblau} + H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + \text{Leukobase} \tag{5}$$

Dieser Mechanismus liefert für die Geschwindigkeit der Oxydation der Mandelsäure oder der Reduktion des Methylenblaues die Gleichung

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{I_{\text{abs von } [UO_2^{2+}]}}{N h \nu} \cdot \frac{k_4 [\text{Mandelsäure}]}{k_2 + k_3 [UO_2^{2+}] + k_4 [\text{Mandelsäure}]}. \tag{a}$$

Die Phosphorescenz der Uranylsalze ist von Wawilow[1]) sehr sorgfältig untersucht worden. Die obigen Reaktionen (1), (2) und (3) geben den Mechanismus der Phosphorescenzerregung in reiner wässeriger Lösung wieder. Dabei lässt sich die Phosphorescenzintensität quantitativ durch die Beziehung

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_0} + 3{\cdot}45 \cdot 10^2 \cdot c \tag{b}$$

darstellen, wo c die Konzentration des Uranylsalzes in g/cm³, ferner L die beobachtete Phosphorescenzintensität und L_0 den Grenzwert dieser Intensität für eine unendlich kleine Uranylsalzkonzentration (also Wegfall der Reaktion 3) bedeuten. Unter dieser Grenzbedingung sendet jedes durch Lichtabsorption angeregtes UO_2^{2+}-Ion die auf-

[1]) Wawilow, Z. Physik **50** (1928) 56.

genommene Energie als Phosphorescenzstrahlung wieder aus. — Gleichung (b) kann auch in folgender Form geschrieben werden:

$$L = \frac{L_0}{1 + 3{\cdot}45 \cdot 10^2 \cdot L_0 \cdot c} \qquad \text{(c)}$$

oder

$$L = \frac{L_0}{1 + 2{\cdot}84 \cdot 10^2 \cdot c},$$

da L_0 den experimentellen Wert 0·82 besitzt. Wenn ferner c in Mol/Liter ausgedrückt wird, dann folgt

$$L = \frac{L_0}{1 + 99[UO_2^{2+}]}. \qquad \text{(d)}$$

Aus den Reaktionen (1), (2) und (3) ergibt sich

$$L = \frac{I_{\text{abs von } UO_2^{2+}}}{N h \nu} \cdot \frac{k_2}{k_2 + k_3[UO_2^{2+}]} = \frac{I_{\text{abs}}}{N h \nu} \cdot \frac{1}{1 + k_3[UO_2^{2+}]/k_2}.$$

Es ist hiernach möglich, aus Wawilows experimentellen Daten über die Phosphorescenzstrahlung der Uranylsalze den Wert von k_3/k_2 zu finden; aus Gleichung (d) folgt $k_3/k_2 = 99$ oder $k_3 = 99\, k_2$.

Die vom Stossmechanismus abhängigen Werte von k_3 und k_4 sind praktisch gleich gross, wenn man annimmt, dass jeder Stoss zwischen einem angeregten und einem normalen Uranylion oder einem Mandelsäuremolekül zur chemischen Umsetzung führt. Gleichung (a) nimmt daher folgende Form an:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Delta x}{\Delta t} &= \frac{I_{\text{abs von } (UO_2^{2+})}}{N h \nu} \cdot \frac{k_4[\text{Mandels.}]}{k_2 + k_4[\text{Mandels.}]} \cdot \frac{1}{1 + k_3[UO_2^{2+}]/(k_2 + k_4[\text{Mandels.}])} \\ &\approx \frac{I_{\text{abs}}}{N h \nu} \cdot \frac{k_4[\text{Mandels.}]}{k_2 + k_4[\text{Mandels.}]} \cdot \frac{1}{1 + 17[UO_2^{2+}]}, \end{aligned}\right| \qquad \text{(e)}$$

wenn die Konzentration der Mandelsäure 0·05 mol. beträgt. Wenn $k_4[\text{Mandelsäure}]/(k_2 + k_4[\text{Mandelsäure}]) = k$ gesetzt wird, dann hat man endlich

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{k}{N h \nu} \cdot \frac{I_{\text{abs}}}{1 + 17[UO_2^{2+}]}.$$

Die in der Tabelle 7 angegebenen Werte von k_0 sind also mit $k/N h \nu$ identisch.

Aus Gleichung (a) folgt

$$\frac{\Delta t}{\Delta x} = \frac{N h \nu}{I_{\text{abs von } [UO_2^{2+}]}} + \frac{k_2 + k_3[UO_2^{2+}] \cdot N h \nu}{k_4[\text{Mandelsäure}] \cdot I_{\text{abs von } [UO_2^{2+}]}}.$$

Hiernach müsste bei einer konstanten UO_2^{2+}-Konzentration und Intensität des einfallenden Lichtes die reziproke Reaktionsgeschwindigkeit, gegen die reziproke Konzentration der Mandelsäure aufgetragen, eine gerade Linie ergeben. Das ist nach den obigen Versuchen tatsächlich der Fall.

Die Quantenausbeute der Reaktion. Nach Gleichung (e) ist die Quantenausbeute der Oxydation der Mandelsäure von der Konzentration dieser Säure abhängig. Wenn diese Konzentration gross ist, dann vereinfacht sich jene Gleichung auf die Form

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{I_{\text{abs von }(UO_2^{2+})}}{N h \nu} \cdot \frac{1}{1 + 17\,[UO_2^{2+}]} .$$

Diese Gleichung ist für die Mandelsäurekonzentration 0·1 mol. praktisch gut erfüllt. Die Quantenausbeute fällt mit steigender UO_2^{2+}-Konzentration ab, indem mehr und mehr von dem absorbierten Lichte durch Stösse zweiter Art zerstreut wird. Somit wird die wahre Quantenausbeute für eine unendlich kleine UO_2^{2+}-Konzentration und unendlich grosse Konzentration der Mandelsäure (also der Acceptormoleküle) gleich 1 sein, sofern der obige Reaktionsmechanismus richtig ist; d. h. es sollte

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \left\{1 + 17\,[UO_2^{2+}]\right\} = \frac{I_{\text{abs}}}{N h \nu}$$

sein. Tatsächlich ist diese Gleichung für die Wellenlängen **436**, 366 und 254 mμ innerhalb von 15% erfüllt. Für das Strahlengemisch 334 + 313 mμ deutet die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit auf eine viel höhere Quantenausbeute hin.

Dacca, Universität, Chemisches Laboratorium.

Über die Diffusion von Wasserstoff und von Deuterium in Palladium. I.

Von

W. Jost und **A. Widmann.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 5. 35.)

Die Diffusionsgeschwindigkeit von H und von D in Palladium wurde ermittelt durch Messung der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme einer Pd-Kugel; die Kugel war dazu mit Pd-Schwarz überzogen und der Durchmesser so gross gewählt (15 mm), dass die Grenzflächenreaktion schnell verläuft gegenüber der Diffusion im Innern. Messungen zwischen 192° und 302·5° C führten zu einem Ausdruck für die Diffusionsgeschwindigkeit von H in Pd;

$$D = 5{\cdot}95 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-5720/RT} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Bei 302·5° ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Deuterium im Verhältnis 1/1·35 kleiner als die des Wasserstoffes; innerhalb der Grenze der Messfehler stimmt dies überein mit $1/\sqrt{2}$, dem Verhältnis der thermischen Geschwindigkeiten von D und H.

Die genaue Kenntnis des Diffusionsvorganges von Wasserstoffatomen in Palladium (und ebenso in anderen Metallen) ist darum von besonderem Interesse, weil es sich um den einfachst möglichen Fall von Diffusion im festen Zustand handelt. An dem für die Diffusionsgeschwindigkeit erhaltenen Formelausdruck muss sich am sichersten prüfen lassen, ob die zur Interpretation solcher Formeln für Diffusionsgeschwindigkeit in Festkörpern sowie für elektrolytische Leitung in Ionenkristallen gemachten Annahmen zutreffend sind[1]). Seitdem das Wasserstoffisotop der Masse 2 zugänglich ist, sind solche Messungen um so aufschlussreicher, als man unmittelbar experimentell nachprüfen kann, ob die in den Formeln auftretenden Konstanten sich so ändern, wie es die Theorie voraussehen lässt.

Merkwürdigerweise liegen über die absolute Grösse der Diffusionsgeschwindigkeit gewöhnlichen Wasserstoffes in Palladium über ein grösseres Temperaturintervall nur wenig zuverlässige Angaben vor, obwohl gerade das Verhalten von in Palladium gelöstem Wasserstoff vielfach untersucht worden ist und das Gleichgewicht zwischen

[1]) Vgl. Jost, W., J. chem. Physics **1** (1933) 466. Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 129.

H_2 und Pd sehr genau bekannt ist[1]). Dies liegt einmal daran, dass bei den Messungen häufig in erster Linie nur das Verhalten bei Zimmertemperatur interessierte, ferner daran, dass die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme durch Palladium nicht allein durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt ist, sondern mit oder überwiegend von der Geschwindigkeit der Grenzflächenreaktion abhängt[2]). Will man nicht — wie es bei den bisherigen Messungen meist geschah — die Diffusion in der Längsrichtung eines partiell mit Wasserstoff beladenen Drahtes oder Bleches verfolgen, wobei es, besonders bei höheren Temperaturen, naturgemäss schwer ist, mit Sicherheit eine Wanderung in der Adsorptionsschicht oder in dem umgebenden Medium auszuschliessen, so bleibt nur, die Wasserstoffaufnahme eines passend gewählten *Pd*-Körpers unter solchen Bedingungen zu untersuchen, wo die Grenzflächenreaktion keine Rolle spielt. Wir entschlossen uns, einem Rate C. Wagners folgend, die *H*-Aufnahme einer hinreichend grossen Kugel aus *Pd* zu verfolgen, deren Oberfläche mit *Pd*-Schwarz überzogen war, so dass für nicht zu tiefe Temperaturen die Grenzflächenreaktion als schnell gegenüber der Diffusion betrachtet werden durfte. Die Methodik derartiger Messungen ist von Dünwald und Wagner[3]) allgemein besprochen worden. Für die Gasaufnahme durch eine Kugel gilt bei konstant gehaltenem Gasdruck:

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} e^{-\nu^2 t/\tau} \tag{1}$$

für grosse t genügt das erste Glied:

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} \sim \frac{6}{\pi^2} e^{-t/\tau};$$

darin bedeuten: $\tau = R^2/\pi^2 D$, R Radius der Kugel, D Diffusionskonstante; c_a und c_e sind die Konzentrationen des gelösten zu Anfang und Ende eines Versuches, $\bar{c}$ ist die mittlere Konzentration zur Zeit t. Verwendet man die Messung der Druckabnahme bei konstantem Volumen zur Konzentrationsermittlung, so sind die obigen Beziehungen eigentlich nicht anwendbar. Nimmt man aber ein hinreichend grosses Gasvolumen und ein Manometer, das kleine Druck-

---

[1]) Vgl. bes. Sieverts, A., Z. physik. Chem. 88 (1914) 114. Brüning, H. und Sieverts, A., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 409. Hagen, H. und Sieverts, A., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 1. [2]) Vgl. Wagner, C., Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 459. [3]) Dünwald, H. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 53.

differenzen abzulesen gestattet, so kann man der angenommenen Randbedingung sehr nahe kommen, zumal wenn man bedenkt, dass in dem in Frage kommenden Gebiet die mit dem Gas im Gleichgewicht stehende Konzentration des Wasserstoffes im Palladium der Wurzel aus dem Gasdruck proportional[1]) ist, sich also nur halb so stark ändert wie dieser[2]). Zudem würde ein geringer systematischer Fehler, der von dieser Art der Messung herrührt, alle Versuche gleichartig beeinflussen, also den Vergleich der Versuche untereinander, sowie den zwischen den Resultaten mit *H* und *D* nicht beeinträchtigen.

Für die Grösse der Diffusionsgeschwindigkeit von *H* in *Pd* berechnet Wagner (loc. cit.) aus älteren Angaben der Literatur die Grenzwerte:

$$D \geqq 3 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}^{-1} \text{ bei } 300^\circ\,\mathrm{C},$$
$$D \geqq 1 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}^{-1} \text{ bei } 220^\circ\,\mathrm{C}.$$

Auf ältere Untersuchungen gehen wir hier nicht ein; sie sind bei Wagner (loc. cit.) sowie bei Duhm[3]) erwähnt. Die neueren Messungen von Coehn[4]) sowie die kürzlich erschienene Arbeit von Duhm (loc. cit.), deren Versuche alle bei wesentlich tieferen Temperaturen ausgeführt sind als die unseren, werden ebenso wie die bisher vorliegenden Versuche mit *D* am Schluss der Arbeit diskutiert.

Die Versuche.

Für die Gasaufnahme wurde eine *Pd*-Kugel von 15 mm Durchmesser verwandt; sie wurde vor dem Versuch im Wasserstoffstrom ausgeglüht, dann elektrolytisch mit *Pd*-Schwarz überzogen und auf einem Platinring an drei Aufhängedrähten in einem Rohre aus schwerschmelzbarem Glas im Innern eines elektrischen Ofens aufgehängt; das Rohr war mit der übrigen Apparatur verbunden durch einen

---

[1]) Vgl. Sieverts, A., loc. cit. [2]) Das adäquateste Verfahren in diesem Falle ist natürlich eine gasvolumetrische Messung. Bei der grossen Empfindlichkeit des Palladiums gegen Vergiftung der Oberfläche wollten wir aber die eigentliche Messapparatur völlig frei halten von Quecksilber und wählten die obige für den vorliegenden Zweck hinreichend genaue Methode. Es ist beabsichtigt für weitere Messungen zur Auffindung einer eventuellen Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit, die eine grössere Messgenauigkeit erfordern, gasvolumetrisch zu messen mit Apiezonöl als Sperrflüssigkeit. [3]) Duhm, B., Z. Physik **94** (1935) 434. [4]) Coehn, A., Z. Elektrochem. **35** (1935) 676. Coehn, A. und Specht, W., Z. Physik **62** (1930) 1. Coehn, A. und Jürgens, H., Z. Physik **71** (1931) 179. Coehn, A. und Sperling, K., Z. Physik **83** (1933) 291.

Schliff, der ebenso wie alle verwendeten Hähne mit Apiezonfett geschmiert war. Die weitere Anordnung geht aus der Fig. 1 hervor. Mit dem Reaktionsrohr R waren unter Zwischenschaltung von Hähnen verbunden: das Quarzspiralmanometer M, dass etwa $^1/_{25}$ mm Druckänderung abzulesen gestattete, die Vorratskolben I, II, III für Wasserstoff, die vor dem Anblasen ausgewogen worden waren, ein PIRANI-Manometer und schliesslich Leitungen zur Hochvakuumpumpe und zum Einfüllen des Wasserstoffes. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen, über glühendes Kupfer geleitet und dann durch ein elektrisch geheiztes Palladiumröhrchen in die eigentliche Messapparatur hineindiffundieren lassen.

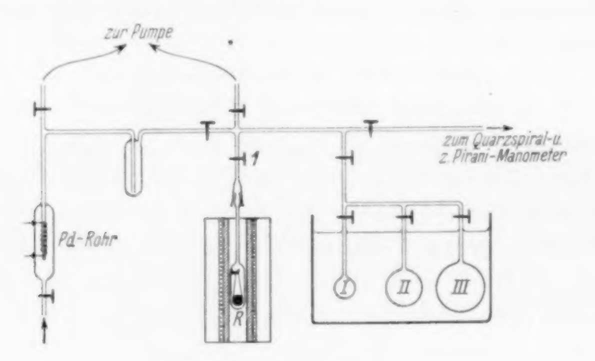


Fig. 1. Messapparatur.

Für die Messungen mit schwerem Wasserstoff stand uns eine Probe schweren Wassers zur Verfügung, für dessen Überlassung Herrn Prof. BONHOEFFER auch an dieser Stelle gedankt sei. Das Wasser wurde über Eisen zersetzt und ebenfalls durch die Pd-Kapillare in die Apparatur hineindiffundieren lassen; hierbei kann nur geringe Verarmung an D_2 eingetreten sein. Da das verwandte Wasser nach der Dichtebestimmung $\sim 97\%$ D_2O enthielt, wird mit einem Gehalt des verwandten Gases von mindestens 95% D_2 zu rechnen sein.

Vor den Versuchen wurden sämtliche Teilvolumina der Messapparatur durch Druckmessungen mit Luft geeicht. Bei einer Messung wurde zunächst das Reaktionsvolumen R evakuiert, wobei das Vakuum mit dem PIRANI-Manometer kontrolliert wurde. Dann wurde der Hahn 1 abgesperrt, die übrigen für den Versuch zu benutzenden Volumina mit Wasserstoff von gewünschtem Druck gefüllt. Zu Versuchsbeginn wurde Hahn 1 geöffnet; der sich dabei

ergebende Druck musste aus dem ursprünglich eingestellten Druck und der bekannten Volumenänderung berechnet werden, da im ersten Augenblick der Manometerzeiger vibriert und nicht abgelesen werden kann; der Anfangsdruck ist infolgedessen weniger genau bekannt als die folgenden Druckablesungen relativ zum Enddruck. Die angeschlossenen Volumina wurden so gewählt, dass eine bequem messbare aber nicht zu grosse Druckänderung bei der Wasserstoffaufnahme

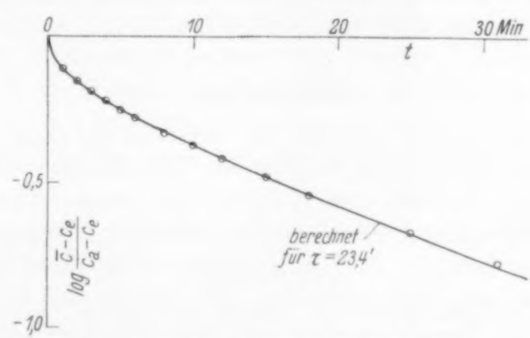


Fig. 2. Diffusion von *H* in *Pd* bei 302·5° C.

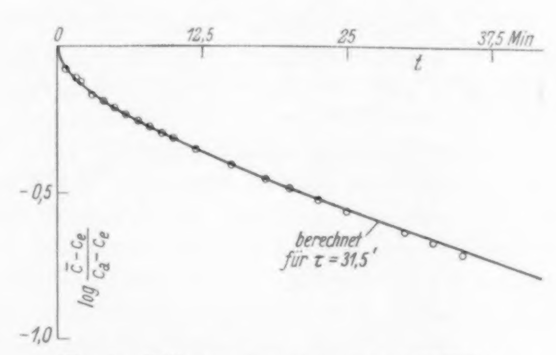


Fig. 3. Diffusion von *D* in *Pd* bei 302·5° C.

eintrat. Diese sollte möglichst nicht viel über 5%, im äussersten Fall 10% betragen. Als Beispiele von Messungen sind in Fig. 2 und 3 die Werte $\log (\bar{c}-c_e)/(c_a-c_e)$ nach Dünwald und Wagner gegen t aufgetragen; die ausgezogenen Kurven sind nach Gleichung (1) berechnet mit $\tau = 23{\cdot}4$ bzw. $31{\cdot}5$ Minuten. Die gute Übereinstimmung der Messpunkte mit dem theoretischen Kurvenverlauf zeigt, dass ein reiner Diffusionsvorgang vorliegen muss; das war nach Wagners

Messungen der Grenzflächenreaktion auch zu erwarten. Messungen der Gasaufnahme und Gasabgabe ergaben gleichen Kurvenverlauf, doch wurden zur Berechnung der Mittelwerte bei einer Temperatur nur die Kurven der Gasaufnahme verwertet, da die Fehlergrenzen bei Messung der Abgabegeschwindigkeit grösser waren (hauptsächlich wegen der grösseren Fehler, der bei den verwandten Volumenverhältnissen in die Bestimmung des Anfangsdruckes einging); die mitgeteilten Mittelwerte würden sich aber nur unwesentlich ändern bei Mitberücksichtigung auch dieser Versuche.

Die Resultate.

Zur Auswertung wurden für alle Versuche bei einer Temperatur die Werte von log $(c-c_e)/(c_a-c_e)$ gegen t aufgetragen und die Kurve hindurchgelegt, die sich allen Punkten am besten anschmiegte; es ergaben sich so aus vier Messungen bei 302·5° und je zwei Messungen bei 245·5° und 192·5° C die Abklingzeiten τ von bzw. 24·0, 39 und 78·5 Minuten, mit einer mittleren Abweichung der Einzelmessung von etwa 5%. Daraus ergeben sich die Diffusionskonstanten mit $R = 0{\cdot}75$ cm:

t	= 302·5°	248·5°	192·5° C
D_{gef}	= 3·95	2·43	$1{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$ cm² sec⁻¹
D_{ber} [Gl. (2)]	= 4·02	2·38	$1{\cdot}24 \cdot 10^{-5}$ cm² sec⁻¹

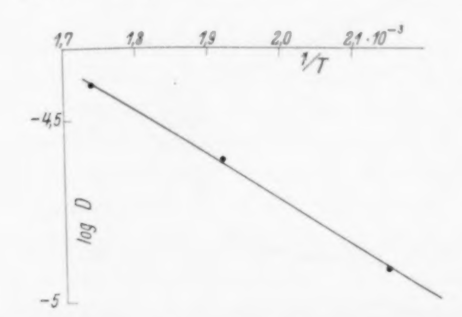


Fig. 4. Diffusion von H in Pd (D in cm² sec⁻¹).

Die Koeffizienten liegen um etwa 30 bis 60% über den von Wagner abgeschätzten unteren Grenzwerten. Die Logarithmen dieser Werte sind in Fig. 4 gegen $1/T$ aufgetragen; für die ausgezogene Kurve gilt:

$$D = 5{\cdot}95 \cdot 10^{-3}\, e^{-5720/RT}\ \text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}. \qquad (2)$$

Als Diffusionskonstante für Deuterium ergab sich aus zwei Messungen bei 302·5° und einer Messung bei 192·5° von denen die letzte nur orientierender Art ist:

$$t = 302{\cdot}5^\circ \qquad 192{\cdot}5^\circ \text{ C}$$
$$D_D = 3{\cdot}01 \qquad 0{\cdot}97 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$
$$D_H/D_D = 1{\cdot}31 \qquad 1{\cdot}25$$

Berücksichtigt man, dass unser schwerer Wasserstoff nicht 100%ig war und bringt dafür eine Korrektur an, wobei noch zu bemerken ist, dass ceteris paribus nach unseren Versuchen ungefähr 50% mehr H als D gelöst wird, so ergibt sich für den Quotienten:

$$(D_H/D_D)_{\text{korr}} \sim 1{\cdot}35 \text{ bzw. } 1{\cdot}27;$$

beide Zahlen können innerhalb der Fehlergrenzen als gleich und gleich $\sqrt{2} = 1{\cdot}41$ angenommen werden. Demnach lässt sich die Diffusionskonstante innerhalb der Grenzen der Messfehler darstellen durch:

$$D_D = D_H/\sqrt{2}.$$

Die Theorie führt zu einem Ausdruck für die Diffusionsgeschwindigkeit[1])

$$D \sim a \cdot v/6\, e^{-E/RT}, \qquad (3)$$

worin a Gitterkonstante, v mittlere thermische Geschwindigkeit; da letztere für D im Verhältnis $1/\sqrt{2}$ kleiner ist als die für H, so ist das obige Resultat in Übereinstimmung mit der Voraussage der Theorie. Allerdings wäre von vornherein auch noch zu erwarten, dass sich D_D und D_H in dem Exponentialfaktor unterschieden; es müsste die Ablösearbeit für D vergrössert sein um die Differenz der Nullpunktsenergien von D und H im *Pd*-Gitter. Da, innerhalb unserer Messgenauigkeit, von einem solchen Faktor kein Anzeichen vorliegt — er würde das Verhältnis D_H/D_D grösser als $\sqrt{2}$ machen —, so ist anzunehmen, dass Nullpunktsenergie von D und H und damit auch deren Differenz im *Pd*-Gitter klein sind.

Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Befunden von Harris, Jost und Pearse[2]) und von Muckenthaler[3]) während Farkas und Farkas[4]) abweichende Ergebnisse erhielten; da aber

[1]) Zuerst angegeben von Braune, H., Z. physik. Chem. **110** (1924) 147. Vgl. dazu Jost, W., loc. cit. [2]) Harris, L., Jost, W. und Pearse, R. W. B., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **19** (1933) 991. Vgl. auch Luhr, O. und Harris, L., Physic. Rev. **45** (1934) 843. [3]) Muckenthaler, H., Physik. Z. **35** (1934) 851. [4]) Farkas, A. und Farkas, L., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467. Nature **138** (1933) 894.

in allen diesen Versuchen — im Gegensatz zu unseren jetzt mitgeteilten — der Einfluss der Grenzflächenreaktion nicht ausgeschlossen war, so ist ein direkter Vergleich nicht möglich.

Die Versuche von COEHN und Mitarbeitern erlauben nicht mit Sicherheit die Berechnung einer Diffusionskonstante, scheinen jedoch mit den unsrigen nicht im Widerspruch zu stehen; jedenfalls ist der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit, den COEHN und SPERLING (loc. cit.) für „weiches" Palladium angeben, innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von uns gefundenen verträglich.

Über die Diffusion von Wasserstoff in Palladium bei Zimmertemperatur liegt eine ausführliche Experimentaluntersuchung von DUHM (loc. cit.) vor. Bei tiefer Temperatur werden die Verhältnisse kompliziert durch das Auftreten zweier Phasen, das aus Arbeiten von SIEVERTS[1]) schon bekannt war. DUHM[2]) findet für beide Phasen eine Diffusionskonstante von $\sim 5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$; aus unseren Messungen extrapoliert man einen um etwa eine Zehnerpotenz niedrigeren Wert. Ausser der Unsicherheit der Extrapolation über ein recht weites Gebiet, kämen als Ursachen für die Diskrepanz in Frage: a) dass bei den Messungen DUHMs an Drähten bzw. Blechen die Diffusion in der Adsorptionsschicht mitgespielt hat, b) dass man es bei Zimmertemperatur nicht mit dem Wert der Beweglichkeit im Gleichgewichtszustand zu tun hat, wie man ihn aus Messungen bei höherer Temperatur extrapoliert. Tatsächlich ergaben ausser TAMMANNS Versuchen[3]) über die Gasaufnahme von Palladium auch COEHNS[4]) Diffusionsversuche, dass die Beweglichkeit in „hartem" Palladium wesentlich grösser ist als in „weichem", ausgeglühtem Metall. Eine Entscheidung, in welchem Umfang die beiden Einflüsse das Resultat beeinflusst haben, ist nur durch weitere Experimente möglich.

Versuchte man nach Formel (3) die Diffusionskonstante vorauszuberechnen, so ergäbe sich für den Faktor vor der e-Potenz mit $a \sim$ Gitterkonstante, v mittlerer thermischer Geschwindigkeit der Protonen

$$av/6 \sim 2{\cdot}2 \cdot 10^{-3},$$

was mit dem experimentellen Wert $5{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$ in der Grössenordnung übereinstimmt.

[1]) SIEVERTS, A. und BRÜNING, H., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 409.
[2]) DUHM, B., loc. cit. sowie Berichtigung dazu, Z. Physik im Druck.
[3]) TAMMANN, G. und SCHNEIDER, J., Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928) 43.
[4]) COEHN, A. und SPERLING, K., Z. Physik **83** (1933) 291.

Die numerische Übereinstimmung wird noch etwas besser, wenn man, was wegen der Proportionalität von v mit $\sqrt{T}$ naheliegend ist, die Gleichung (2) abändert in

$$D = 1{\cdot}62 \cdot 10^{-4} \sqrt{T}\, e^{-5220/RT}, \tag{2a}$$

die ebenfalls die Versuche sehr gut wiedergibt. Der Faktor neben der e-Potenz würde nach Gleichung (3) $\sim 0{\cdot}95 \cdot 10^{-4} \sqrt{T}$.

Bemerkenswert ist, dass keine grössenordnungsmässige Überschreitung des berechneten Faktors vorliegt; denn dies sollte nur für grosse Ablösearbeiten möglich sein[1]).

Die Arbeit wurde ermöglicht durch Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der Hannoverschen Hochschulgemeinschaft.

[1]) Vgl. Jost, W., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 129.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Techn. Hochschule.

Die Rotationsdispersion von α-Jodpropionsäure und β-Octyljodid.

Von

Werner Kuhn und **Hans Biller.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlruhe und dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 6. 35.)

Es wird die Absorption und Rotationsdispersion von β-Octyljodid und α-Jodpropionsäuremethylester, sowie die Rotationsdispersion von α-Jodpropionsäuredimethylamid mitgeteilt und mit der von anderer Seite für einen Teil dieser Verbindungen extrapolatorisch ermittelten Rotationsdispersion verglichen.

Sowohl die Jodpropionsäure wie das β-Octyljodid besitzen isoliert liegende Absorptionsbanden bei 2800 bzw. bei 2600 Å. Es besteht daher bei den optisch aktiven Komponenten dieser Verbindungen

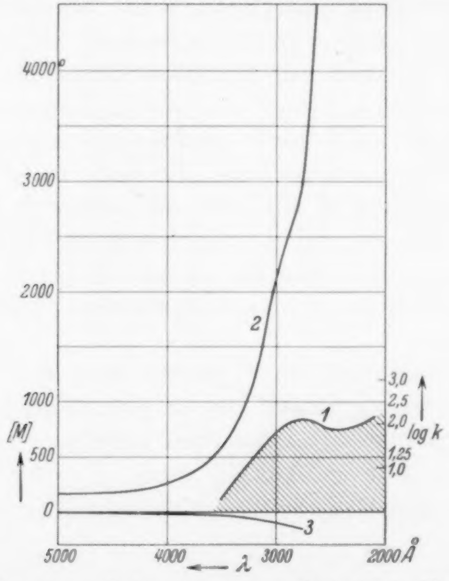


Fig. 1. 1. Absorption von α-Jodpropionsäuremethylester in Hexan. 2. Molekulare Drehung von *d* (+)-Jodpropionsäuremethylester in Hexan. 3. Molekulare Drehung von *d* (—)-Jodpropionsäuredimethylamid in Hexan. Messungen von I. Wolf und I. Bumann. Präparatives vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 2380.

die Möglichkeit, das optisch aktive Verhalten der isoliert liegenden Jodidbande direkt experimentell zu untersuchen. Derartige Messungen sind am Methylester und Dimethylamid der Jodpropionsäure sowie am β-Octyljodid bereits vor mehreren Jahren am chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt worden mit dem Ergebnis, welches aus Fig. 1 und 2 ersichtlich ist.

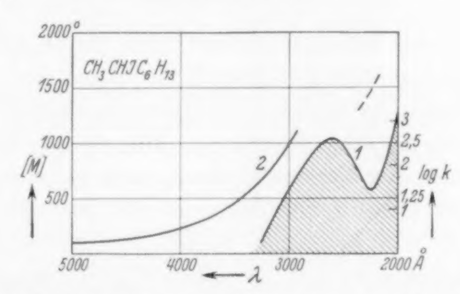


Fig. 2. β-Octyljodid in Hexan. 1. Absorption. 2. Molekulare Drehung. Messungen von E. Braun und I. Wolf.

Man sieht, dass die Jodidabsorptionsbanden bei den Derivaten der Jodpropionsäure kaum einen merklichen Cotton-Effekt liefern. Beim β-Octyljodid sind Anzeichen für einen schwachen positiven Cotton-Effekt der Jodidbande vorhanden, jedoch so, dass der Drehungsbeitrag der Jodidbande nur wenige Prozente der im Sichtbaren vorhandenen Drehung ausmachen kann.

Dieses, namentlich im Falle der Jodpropionsäure durch Messungen im Absorptionsgebiet selbst gewonnene Ergebnis stellt sich in Widerspruch zu neulich von P. A. Levene und A. Rothen[1]) gemachten Aussagen, welche auf Grund von fast ganz auf das Sichtbare beschränkten Drehungsmessungen und auf Grund einer daran anschliessenden extrapolatorischen Berechnung gemacht worden sind. Nach jenen Aussagen müsste der Jodidbande der Jodpropionsäure ein sehr stark positiver Drehungsbeitrag zugeschrieben werden, der Jodidbande des positiv drehenden 1-Jod-, 2-Methylnonans dagegen nach einer früheren Arbeit dieser Autoren[2]) ein negativer Cotton-Effekt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von W. Kuhn und H. Biller wurde bereits unter Hinweis auf die Jodpropionsäure auf die

[1]) Levene, P. A. und Rothen, A., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 746. J. biol. Chem. **107** (1934) 533. [2]) Levene, P. A. und Rothen, A., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 429.

Unzuverlässigkeit einer extrapolatorischen Berechnung von Drehungsbeiträgen hingewiesen[1]).

Auch die beim β-Octyljodid gefundenen Verhältnisse geben zu der Forderung Anlass, dass die Drehungsbeiträge isoliert liegender Absorptionsbanden wenn irgendmöglich experimentell durch Messung im Absorptionsgebiet, nicht durch Extrapolation gefunden werden sollten.

Im übrigen muss bemerkt werden, dass die ungefähre Gleichheit der Drehungsbeiträge der Jodidbande im Ester und Dimethylamid der Jodpropionsäure (in beiden Verbindungen sind die Jodidbeiträge verschwindend klein) die Vizinalregel für dieses Verbindungspaar bestätigt und dass der Vergleich der optisch aktiven Eigenschaften dieser Verbindungen mit denen der anderen α-substituierten Propionsäuren die bereits vor mehreren Jahren ausgesprochene Zuordnung der (+)-Jodpropionsäure zur *d* (−)-Milchsäure bestätigt. Eine Zuordnung der positiv drehenden α-Halogenpropionsäuren zur *l* (+)-Milchsäure, wie sie von P. A. Levene vorgeschlagen wird, würde sowohl mit dem mit Hilfe der Verschiebungsregeln durchgeführten Konfigurationsvergleiche[2]), wie mit dem von R. Kuhn[3]) durch Betrachtung physikalischer Konstanten der Chloräpfelsäuren angestellten Konfigurationsvergleiche im Widerspruch stehen.

---

[1]) Kuhn, W. und Biller, H., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 1. Infolge einer Verwechslung wurde dabei die Aussage gemacht, dass Levene der (−), nicht der (+)-Jodpropionsäure einen positiven Cotton-Effekt zuerkannt hätte, eine Verwechslung, die hiermit richtig gestellt werden muss, die aber für die vorliegende Diskussion nichts Wesentliches änderte, weil der tatsächliche Drehungsbeitrag der Jodidbande praktisch genommen Null ist, so dass jede Vorzeichenbestimmung auf Grund extrapolatorischer Rechnung und alle hieraus zu ziehenden Schlüsse abzulehnen waren. [2]) Freudenberg, K., Kuhn, W. und Bumann, I., Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 2380. Freudenberg, K. und Luchs, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1083. [3]) Kuhn, R. und Wagner-Jauregg, Th., Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 483.

Molekularpolarisation und Assoziation.

Von

W. Herold.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 10. 6. 35.)

Ein Rechenverfahren wird mitgeteilt, welches gestattet, aus der Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation die Orientierungspolarisation und die Konzentration der Doppelmoleküle in denjenigen Fällen bzw. Konzentrationsbereichen zu ermitteln, in denen neben den gewöhnlichen Molekülen nur Zweierkomplexe vorliegen; jedoch ist die Formel unter gewissen Voraussetzungen auch bei komplizierteren Systemen anwendbar. Die Anwendung auf PARTS' Messungen an Benzollösungen der Butylhalogenide ergibt, dass in dem vorliegenden Konzentrationsbereich nur Assoziation zu Doppelmolekülen stattfindet. Es ist möglich, die Assoziation auf zwei Arten zurückzuführen, nämlich auf die Bildung von Komplexen mit paralleler und mit antiparalleler Einstellung der Momente der Assoziationspartner. Die Bildungswärme dieser Komplexarten wird berechnet und als Funktion der Molekülkonfiguration erklärt.

Einleitung.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde gezeigt, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation von Dipolmolekülen in dipollosen Lösungsmitteln qualitativ gut erklärt werden kann durch die Annahme, dass die gelösten Moleküle zum Teil zu höheren Komplexen (aus 2, 3 usw. Liganden) zusammentreten, deren Konzentration durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht wird, und dass der Faktor $4\pi/3$ des inneren Feldes bis zu recht hohen Konzentrationen praktisch unverändert bleibt. Die in der Mitteilung von K. L. WOLF und W. HEROLD, in der Dissertation CH. HENNINGS[2]) sowie im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik von O. FUCHS und K. L. WOLF[3]) gebrachte Diskussion der Polarisation der aliphatischen Alkohole in Hexan- und Benzollösung ergab eine qualitative Deutung der Form des Polarisation-Konzentration-Diagrammes als Funktion

[1]) WOLF, K. L. und HEROLD, W., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58.

[2]) HENNINGS, CHR., Kieler Diss. 1935 und Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 267.

[3]) FUCHS, O. und WOLF, K. L. in „EUCKEN-WOLF", Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik VI, 1 B. Leipzig 1935.

1. der sterischen Abschirmung der polaren *OH*-Gruppe bei den verschiedenen Alkoholen,

2. der dielektrischen Eigenschaften (hier der Polarisierbarkeit) der Lösungsmittel und

3. der Temperatur.

In der vorliegenden Arbeit soll der Versuch unternommen werden, aus einem experimentellen Polarisation-Konzentration-Diagramm den Assoziationsgrad sowie die Orientierungspolarisation der einzelnen Assoziate zu berechnen, und zwar zunächst für solche Fälle, in denen wenigstens bei kleinen Konzentrationen neben den einfachen Molekülen messbar nur Doppelmoleküle vorliegen.

Art der Berechnung.

Wie in der Darstellung von O. Fuchs und K. L. Wolf[1]) bedeuten n_1 die Konzentration der einfachen, n_2 die der Doppelmoleküle; c ist die „chemische" Konzentration gleich dem Quotienten aus Einwaage pro Liter und einfachem Molekulargewicht; ferner wird die Orientierungspolarisation der Doppelmoleküle mit P_2' bezeichnet und die der einfachen Moleküle mit P_1' (P_1' bedeutet also den im Polarisation-Konzentrationsdiagramm für unendliche Verdünnung extrapolierten Wert). Dann ist

$$n_2 = n_1^2 k' = n_1^2 \cdot k/2, \qquad (1)$$

also

$$c = n_1 + 2 n_2 = n_1 + n_1^2 \cdot k. \qquad (2)$$

Für die unter Zugrundelegung der „chemischen" Konzentration c aus dem experimentellen Wert der Dielektrizitätskonstante berechnete gesamte Orientierungspolarisation P' gilt

$$c \cdot P' = n_1 \cdot P_1' + n_2 \cdot P_2' = n_1 \cdot P_1' + {}^1/_2 n_1^2 k P_2' = n_1 \cdot P_1' + n_1^2 k P_1' \alpha, \qquad (3)$$

wenn

$$P_2'/P_1' = 2\alpha \qquad (4)$$

gesetzt wird. Misst man noch P' als Vielfaches von P_1', setzt also

$$P' = A \cdot P_1', \qquad (5)$$

so resultiert aus den vorhergehenden Gleichungen

$$A = \frac{1 + n_1 k \alpha}{1 + n_1 k} \qquad (6)$$

oder

$$1 - A = \frac{n_1 k (1 - \alpha)}{1 + n_1 k} = (1 - \alpha)(1 - A_0), \qquad (6a)$$

[1]) Siehe Anmerkung 3 der vorigen Seite; lediglich Doppelindices sind vermieden worden, da in der vorliegenden Arbeit nur Einer- und Zweiermoleküle behandelt werden, ein Irrtum also unmöglich ist.

wenn A_0 den A-Wert für den Fall bezeichnet, dass die Doppelmoleküle das Moment Null hätten. Da nach (2)

$$n_1 = 1/2k\{\sqrt{1+4kc}-1\} \tag{7}$$

ist, folgt also

$$1 - A_0 = \frac{\sqrt{1+4kc}-1}{\sqrt{1+4kc}+1} \quad (8) \qquad \text{und} \qquad 1 - A_\alpha = (1-\alpha)(1-A_0). \quad (8a)$$

Die Auswertung der Polarisation-Konzentration-Diagramme geschieht zweckmässig in folgender Weise:

1. Es werden zwei allgemeine Diagramme angefertigt: das erste (I) zeigt $(1-A_0)$ als Funktion von kc; diese Kurve steigt von 0 bei $kc=0$ und nähert sich asymptotisch dem Wert 1 bei $kc=\infty$. Für das andere Diagramm (II) bildet man den Quotienten der $(1-A_0)$-Werte für $kc_2=2\cdot kc_1$ und trägt diesen als Funktion von kc_1 auf; diese Kurve fällt von dem Wert 2 bei $kc_1=0$ und nähert sich asymptotisch dem Wert 1 bei $kc_1=\infty$.

2. Aus einer experimentellen Polarisation-Konzentration-Kurve werden über den gesamten verfügbaren Konzentrationsbereich in regelmässigen c-Abständen die zugehörigen $(P_1'-P')$-Werte abgelesen und die Quotienten aus je zwei $(P_1'-P')$-Werten gebildet für Konzentrationen, die im Verhältnis 2:1 stehen. Da nach (5) und (8a)

$$\frac{(P_1'-P')_2}{(P_1'-P')_1} = \frac{P_1'(1-A)_2}{P_1'(1-A)_1} = \frac{P_1'(1-\alpha)(1-A_0)_2}{P_1'(1-\alpha)(1-A_0)_1} = \frac{(1-A_0)_2}{(1-A_0)_1} \tag{9}$$

ist, können aus Diagramm II die zu diesen Quotienten gehörenden kc_1 abgelesen und durch Division mit c_1 die k-Werte gebildet werden. Ist k über den gesamten Bereich konstant, so liegen messbar nur Einer- und Doppelmoleküle vor. Dann werden für alle c die $(P_1'-P')$-Werte dividiert durch die aus Diagramm I für die entsprechenden kc abgelesenen $(1-A_0)$-Werte; die dabei erhaltenen Zahlen für $P_1'(1-\alpha)$ müssen ebenfalls im gesamten Bereich konstant sein.

Damit ist die gestellte Aufgabe gelöst: k ist das Doppelte der MWG-Konstanten für die Bildung der Zweierkomplexe und $P_1'(1-\alpha)$ liefert nach (4) die mittlere Orientierungspolarisation der Doppelmoleküle zu $P_2'=2\alpha\cdot P_1'$. Bezeichnet der Assoziationsgrad φ den Bruchteil der einfachen Moleküle, der zu Zweierkomplexen zusammengetreten ist, so gilt

$$\varphi = \frac{2\cdot n_2}{2n_2+n_1} = \frac{n_1^2 k}{n_1+n_1^2 k} = \frac{n_1 k}{1+n_1 k}, \tag{10}$$

was vermittels (7) und (8a) in

$$\varphi = 1 - A_0 \tag{11}$$

übergeht[1]), d. h. der jeweilige Assoziationsgrad ist direkt aus Diagramm I ablesbar.

Diese Art der Berechnung bietet einen wesentlichen Vorteil: Bekanntlich ist die Berechnung der Orientierungspolarisation unsicher wegen der Unkenntnis des *UR*-Gliedes. In die vorstehende Berechnung gehen aber bis zu dem letzten Schritt — der Berechnung von α aus $P_1' \cdot (1-\alpha)$ — nur die Differenzen $(P_1'-P')$ ein, welche von der Grösse des *UR*-Gliedes und auch der Elektronenpolarisation unabhängig sind, solange die Atom- und Elektronenpolarisation als konzentrationsunabhängig betrachtet werden dürfen, was bis zu recht hohen Konzentrationen erlaubt ist[2]). D. h. die Kontrolle, ob nur Assoziation zu Doppelmolekülen vorliegt, sowie die Bestimmung der MWG-Konstanten und des Assoziationsgrades sind vollkommen unabhängig von einem Fehler im *UR*-Glied; auch in der Grösse von α bedingt ein Fehler im *UR*-Glied nur eine geringe Abweichung[3]).

Die weiter unten folgenden Tabellen zeigen, dass für die Butylhalogenide in Benzollösung wenigstens bei den hier behandelten kleinen Konzentrationen die Forderung, dass nur Einer- und Doppelmoleküle vorliegen, erfüllt ist. Dann ist eine weitere Diskussion der k-Werte möglich, wenn die Hypothese gemacht wird, dass für die Assoziation praktisch nur zwei Möglichkeiten bestehen, nämlich die Bildung von Komplexen mit paralleler und mit antiparalleler Einstellung der $C-Cl$-Bindungsmomente. Diese beiden Arten der Assoziationskomplexe würden die Momente $\mu_{II} = 2\mu_1$ und $\mu_0 = 0$, d. h. die Orientierungspolarisationen $4 \cdot P_1'$ und 0 besitzen, so dass nach (4) $\alpha_{II} = 2$ und $\alpha_0 = 0$ wäre. Dann ist, wenn k_{II} und k_0 das Doppelte der MWG-Konstanten dieser beiden Komplexarten bezeichnen:

$$n_2 \equiv n_1^2 k = n_1^2 k_{II} + n_1^2 k_0 \quad (12)$$

oder

$$k = k_{II} + k_0 \quad (12a)$$

und

$$n_2 \cdot P_2'/P_1' \equiv \alpha n_1^2 k = 2 n_1^2 k_{II} + 0 \quad (13)$$

oder

$$\alpha k = 2 k_{II}, \quad (13a)$$

---

[1]) Ein ähnlicher Ansatz für den Assoziationsgrad findet sich bereits bei Wolf, K. L., Z. physik. Chem. (B) **2** (1928) 39. [2]) Fuchs, O. und Wolf, K. L., loc. cit. [3]) Bei dem später behandelten System Butylchlorid in Benzol bedingt z. B. ein Fehler von 50% (!) in der Summe von Elektronen- und Atompolarisation nur eine Abweichung von weniger als 5% in α. Ein Fehler von 10% (das ist mehr als die Unsicherheit in der Bestimmung des *UR*-Gliedes nach K. L. Wolf) würde eine Abweichung in α bedingen, die gerade in die Fehlergrenze fällt (etwa 1%).

so dass $$k_0 = k\,(1-\alpha/2) \qquad (14\text{a})$$
und $$k_{II} = k \cdot \alpha/2 \qquad (14\text{b})$$
resultiert. Da die Konzentrationen der Doppelmoleküle sich wie die Gleichgewichtskonstanten verhalten, ist ebenso
$$n_0 = n_2 \cdot (1-\alpha/2) \qquad (15\text{a})$$
und $$n_{II} = n_2 \cdot \alpha/2. \qquad (15\text{b})$$

Wenn Messungen bei mehreren Temperaturen vorliegen, kann durch Einsetzen der MWG-Konstanten in die VAN 'T HOFFsche Reaktionsisochore die Bildungswärme beider Komplexarten berechnet werden; die Konstanz dieser Reaktionswärme bei mehr als zwei Temperaturen wäre (falls α temperaturabhängig ist) ein Beweis für die Richtigkeit der obigen Annahme, dass die Doppelmoleküle praktisch nur aus den beiden genannten Komplexarten bestehen.

Auswertung der Polarisationsmessungen an Butylhalogeniden.

Als experimentelles Material für die Kontrolle der obigen Hypothese wurden die Messungen von PARTS[1]) an Butylhalogeniden in Benzollösung benutzt, weil hier eine grosse Reihe ähnlicher Substanzen in hinreichendem Konzentrationsintervall und zum Teil bei verschiedenen Temperaturen von demselben Experimentator bearbeitet wurde. Dass die von PARTS berechneten Momente von den Werten anderer Autoren[2]) abweichen, spricht nicht gegen die Verwendung seiner Polarisationsmessungen, denn die Diskrepanz dürfte zum Teil auf die etwas willkürliche Wahl der P_{A+E}-Werte (= Molrefraktion für die α-D-Linie), zum Teil auch auf unrichtige Extrapolation der P-Werte auf unendliche Verdünnung zurückzuführen sein. Da die Durchrechnung nach vorstehendem Schema neben anderem eine scharfe Kontrolle der Extrapolation ergibt[3]) und ausserdem dort, wo Messungen bei mehreren Temperaturen vorliegen, die Temperaturunabhängigkeit der Momente[4]) geprüft wurde, werden am Schluss der Arbeit (aus PARTS' Messungen) neu berechnete Momentwerte mitgeteilt.

---

[1]) PARTS, Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 327. [2]) Siehe die Tabelle bei FUCHS, O. und WOLF, K. L., loc. cit. [3]) Die Berechnung von K nach Diagramm II ist bei kleinen Konzentrationen überempfindlich gegen Fehler in der Extrapolation. [4]) Kontrolle auf Richtigkeit von P_{A+E}, richtige Extrapolation vorausgesetzt.

Die Tabellen 1 bis 12 enthalten den Molenbruch[1]), die von PARTS angegebenen Werte für die gesamte Polarisation P_{exp} den hieraus für unendliche Verdünnung extrapolierten Wert P_0 für die gesamte Polarisation, die nach Abzug von P_{A+E} verbleibende Orientierungspolarisation P_1' bei $c=0$, k, $1-\alpha$, die aus k, $1-\alpha$, c, P_0 und P_1' vermittels Diagramm I berechnete gesamte Polarisation als P_{ber} und die Abweichung ΔP der berechneten von den experimentellen Werten. Ferner sind angegeben als n_{II}/n_2 und n_0/n_2 die prozentualen Anteile der beiden Komplexarten an der Gesamtzahl der Doppelmoleküle, sowie die doppelten Gleichgewichtskonstanten k_{II} und k_0 der beiden Komplexarten. Soweit Messungen bei mehreren Temperaturen vorliegen, folgen schliesslich die durch Kombination der einzelnen k- und T-Werte erhaltenen Bildungswärmen der Doppelmoleküle als Q/R (R = Gaskonstante).

Tabelle 1. norm. Butylchlorid. $P_{A+E} = 29{\cdot}3$.

Molenbruch	10°			30°			50°		
	P_{exp}	P_{ber}	ΔP	P_{exp}	P_{ber}	ΔP	P_{exp}	P_{ber}	ΔP
0·00417	110·1	110·3	+0·2	104·1	104·0	−0·1	98·8	99·0	+0·2
0·0104	108·8	108·6	−0·2	103·2	103·1	−0·1	98·1	98·3	+0·2
0·0206	106·8	106·3	−0·5	101·9	102·2	+0·3	97·5	97·9	+0·4
0·0302	106·6	106·8	+0·2	101·4	101·4	0	96·2	96·0	−0·2
0·0497	106·2	107·6	+1·4	100·2	100·1	−0·1	95·4	95·3	−0·1
0·1055	101·6	101·4	−0·2	97·8	97·7	−0·1	94·1	94·0	−0·1
P_0	111·0	111·0	0	104·9	104·9	0	99·2	99·2	0
P_1'	81·7			75·6			69·9		
k	0·91			0·91			1·27		
$1-\alpha$	$0{\cdot}28_3$			0·24			$0{\cdot}16_3$		
n_{II}/n_2	36%			38%			42%		
n_0/n_2	64%			62%			58%		
k_{II}	0·33			$0{\cdot}34_5$			$0{\cdot}53_5$		
k_0	0·58			$0{\cdot}56_5$			$0{\cdot}73_5$		

Da die Punkte bei 10° sehr schlecht liegen, wurde Q nur aus den Werten bei 30° und 50° berechnet.

		II	0
Q/R	30°/50°	−2150	−1305

[1]) Die vermittels Dichte und Molgewicht hieraus berechneten Konzentrationen sind nicht angegeben.

Tabelle 2. iso-Butylchlorid. $P_{A+E} = 29·3$.

Molenbruch	10° P_{exp}	10° P_{ber}	10° ΔP	30° P_{exp}	30° P_{ber}	30° ΔP	50° P_{exp}	50° P_{ber}	50° ΔP
0·00482	108·9	108·9	0	103·3	103·0	−0·3	97·7	97·9	+0·2
0·00986	108·0	107·8	−0·2	100·8	101·0	+0·2	97·1	97·2	+0·1
0·0201	106·7	106·3	−0·4	100·3	100·6	+0·3	96·1	96·2	+0·1
0·0292	105·4	105·3	−0·1	100·2	100·1	−0·1	95·8	95·8	0
0·0505	103·5	103·7	+0·2	99·2	99·0	−0·2	95·6	95·1	−0·5
0·0782	101·9	102·4	+0·5	98·0	98·1	+0·1	94·4	94·5	+0·1
P_0	110·3	110·3	0	104·3	104·3	0	99·0	99·0	0
P_1'	81·0			75·0			69·7		
k	1·77			2·72			$3·62_5$		
$1-\alpha$	$0·21_1$			$0·15_8$			$0·11_3$		
n_{II}/n_2	39·5%			42%			44·5%		
n_0/n_2	60·5%			58%			55·5%		
k_{II}	0·70			$1·13_5$			$1·60_5$		
k_0	1·07			$1·58_5$			2·02		

Kombination	II Q/R	0 Q/R
10°/30°	−1787	−1308
10°/50°	−1753	−1259
30°/50°	−1701	−1185
Mittelwert	−1747 ± 31	−1251 ± 44

Tabelle 3. sek. Butylchlorid. $P_{A+E} = 29·3$.

Molenbruch	10° P_{exp}	10° P_{ber}	10° ΔP	30° P_{exp}	30° P_{ber}	30° ΔP	50° P_{exp}	50° P_{ber}	50° ΔP
0·00524	121·0	121·1	+0·1	114·3	114·4	+0·1	109·2	109·3	+0·1
0·0100	119·4	119·5	+0·1	112·7	113·1	+0·4	107·8	108·4	+0·6
0·0211	117·8	117·6	−0·2	112·1	111·7	−0·4	107·9	107·0	−0·9
0·0298	115·9	115·8	−0·1	110·2	110·4	+0·2	105·4	105·9	+0·5
0·0504	114·3	114·6	+0·3	109·5	109·0	−0·5	104·8	104·6	−0·2
0·0779	112·1	112·1	0	107·6	107·6	0	103·5	103·5	0
P_0	122·9	122·9	0	116·3	116·3	0	111·2	111·2	0
P_1'	93·6			87·0			81·9		
k	1·36			2·04			2·72		
$1-\alpha$	0·28			0·21			0·18		
n_{II}/n_2	36%			39·5%			41%		
n_0/n_2	64%			60·5%			59%		
k_{II}	0·49			0·81			$1·11_5$		
k_0	0·87			1·23			$1·60_5$		

Kombination	II Q/R	0 Q/R
10°/30°	−1580	−1152
30°/50°	−1580	−1214
10°/50°	−1580	−1176
Mittelwert	−1580 ± 0	−1181 ± 22

Tabelle 4. tert. Butylchlorid. $P_{A+E} = 29{\cdot}3$. $t = 20°$.

Molenbruch	P_{exp}	P_{ber}	ΔP		
0·00990	122·4	122·1	−0·3	P_1'	95·7
0·0150	121·1	121·1	0	k	1·27
0·0203	120·2	120·3	+0·1	$1-a$	0·127
0·0286	119·5	119·3	−0·2	n_{II}/n_2	44%
0·0492	116·8	117·0	+0·2	n_0/n_2	56%
0·0801	114·7	114·9	+0·2	k_{II}	0·55
P_0	125·0	125·0	0	k_0	0·72

Tabelle 5. norm. Butylbromid. $P_{A+E} = 30{\cdot}0$.

Molenbruch	10°	30°			50°		
	P_{exp}	P_{exp}	P_{ber}	ΔP	P_{exp}	P_{ber}	ΔP
0·00537	113·6	107·6	107·5	−0·1	102·1	102·2	+0·1
0·0103	112·1	106·4	107·0	+0·6	101·2	101·8	+0·6
0·0191	110·6	106·0	106·0	0	101·6	101·2	−0·4
0·0292	110·3	105·5	105·2	−0·3	100·8	100·6	−0·2
0·0518	107·9	103·9	103·5	−0·4	100·0	99·5	−0·5
0·0762	105·6	101·8	101·9	+0·1	98·0	98·4	+0·4
P_0		108·1	108·1	0	102·7	102·7	0
P_1'		78·1			72·7		
k		0·30			0·41		
$1-a$	Punkte streuen zu stark!	0·45			0·28		
n_{II}/n_2		27%			36%		
n_0/n_2		73%			64%		
k_{II}		0·08			$0{\cdot}14_5$		
k_0		0·22			$0{\cdot}26_3$		

	II	0
Q/R 30°/50°	−2810	−992

Tabelle 6. iso-Butylbromid. $P_{A+E} = 30{\cdot}0$. $t = 20°$.

Molenbruch	P_{exp}	P_{ber}	ΔP		
0·0105	109·6	109·1	−0·5	P_1'	81·1
0·0155	107·9	108·4	+0·5	k	$0{\cdot}81_5$
0·0202	108·2	107·8	−0·4	$1-a$	0·30
0·0301	106·3	106·5	+0·2	n_{II}/n_2	35%
0·0492	105·0	104·9	0	n_0/n_2	65%
0·0841	102·9	102·9	0	k_{II}	$0{\cdot}28_5$
P_0	111·1	111·1	0	k_0	0·53

Tabelle 7. sek. Butylbromid. $P_{A+E} = 30{\cdot}0$. $t = 20°$.

Molenbruch	P_{exp}	P_{ber}	ΔP		
0·0103	122·6	122·5	−0·1	P_1'	94·3
0·0148	121·8	121·8	0	k	0·56
0·0203	121·1	121·1	0	$1-a$	0·33
0·0298	120·0	120·0	0	n_{II}/n_2	38·5%
0·0491	117·9	118·0	+0·1	n_0/n_2	61·5%
0·0834	115·7	115·8	+0·1	k_{II}	0·22
P_0	124·3	124·3	0	k_0	0·34

Tabelle 8. tert. Butylbromid. $P_{A+E} = 30·0$.

Molenbruch	10° P_{exp}	10° P_{ber}	10° ΔP	30° P_{exp}	30° P_{ber}	30° ΔP	50° P_{exp}	50° P_{ber}	50° ΔP
0·00912	134·8	134·7	−0·1	129·2	128·7	−0·5	123·4	123·3	−0·1
0·0146	133·1	133·6	+0·5	127·4	127·8	+0·4	122·3	122·6	+0·3
0·0180	132·2	132·1	−0·1	127·1	127·4	+0·3	122·3	122·2	−0·1
0·0300	131·4	131·4	0	126·5	126·1	−0·4	121·3	121·1	−0·2
0·0493	129·6	129·3	−0·3	124·7	124·4	−0·3	119·9	119·7	−0·2
0·0766	126·6	126·9	+0·3	122·3	122·4	+0·1	117·9	118·0	+0·1
P_0	136·5	136·5	0	130·1	130·1	0	124·4	124·4	0
P_1'	106·5			100·1			94·4		
k	0·52$_6$			0·49			0·49		
$1-\alpha$	0·35$_4$			0·32			0·28$_5$		
n_{II}/n_2	33 %			34 %			36 %		
n_0/n_2	67 %			66 %			64 %		
k_{II}	0·17$_4$			0·167			0·17$_2$		
k_0	0·35$_2$			0·32$_3$			0·31$_8$		

Kombination	II Q/R	0 Q/R
10°/30°	−135	−273
30°/50°	+157	− 84
10°/50°	− 20	−128
Mittelwert	0 ± 100	−192 ± 73

Tabelle 9. norm. Butyljodid. $P_{A+E} = 34·0$.

Molenbruch	10° P_{exp}	10° P_{ber}	10° ΔP	30° P_{exp}	30° P_{ber}	30° ΔP	50° P_{exp}	50° P_{ber}	50° ΔP
0·00523	112·4	111·4	−1·0	108·4	107·8	−0·6	102·5	103·4	+0·9
0·00986	110·0	110·7	+0·7	106·7	107·0	+0·3	101·9	101·7	−0·2
0·0199	107·7	107·8	+0·1	103·8	103·9	+0·1	99·3	99·7	+0·4
0·0296	106·5	106·4	−0·1	102·7	103·1	+0·4	99·1	98·8	−0·3
0·0509	103·7	103·9	+0·2	100·8	100·5	−0·3	97·3	96·5	−0·8
0·0797	101·6	101·6	0	98·3	98·3	0	94·9	95·1	+0·2
P_0	113·2	113·2		110·2	110·2	0	106·1	106·1	0
P_1'	79·2			76·2			72·1		
k	1·13			2·08			3·13$_5$		
$1-\alpha$	0·38			0·32			0·28		
n_{II}/n_2	31 %			34 %			36 %		
n_0/n_2	69 %			66 %			64 %		
k_{II}	0·35$_3$			0·70$_6$			1·13		
k_0	0·78			1·37$_5$			2·00$_5$		

Kombination	II Q/R	0 Q/R
10°/30°	−2200	−1805
30°/50°	−2310	−1735
10°/50°	−2220	−1815
Mittelwert	−2243 ± 41	−1785 ± 30

Tabelle 10. iso-Butyljodid. $P_{A+E} = 34·0$. $t = 20°$.

Molenbruch	P_{exp}	P_{ber}	ΔP		
0·0100	107·1	106·9	−0·2	P_1'	74·4
0·0164	105·7	106·0	+0·3	k	0·58
0·0197	104·9	105·6	+0·7	$1-\alpha$	0·35$_7$
0·0296	104·8	104·6	−0·2	n_{11}/n_2	32 %
0·0487	103·3	103·0	−0·3	n_0/n_2	68 %
0·0809	101·1	101·1	0	k_{11}	0·18$_6$
P_0	108·4	108·4	0	k_0	0·39$_4$

Tabelle 11. sek. Butyljodid. $P_{A+E} = 34·0$. $t = 20°$.

Molenbruch	P_{exp}	P_{ber}	ΔP		
0·00966	120·5	120·0	−0·5	P_1'	87·2
0·0154	119·6	119·4	−0·2	k	0·54$_4$
0·0196	118·5	119·0	+0·5	$1-\alpha$	0·25$_9$
0·0296	118·3	118·2	−0·1	n_{11}/n_2	37 %
0·0491	116·7	116·8	+0·1	n_0/n_2	63 %
0·0796	114·8	115·2	+0·4	k_{11}	0·19$_9$
P_0	121·2	121·2	0	k_0	0·34$_5$

Tabelle 12. tert. Butyljodid. $P_{A+E} = 34·0$. $t = 20°$.

Molenbruch	P_{exp}	P_{ber}	ΔP		
0·0108	128·2	128·2	0	P_1'	97·5
0·0197	126·4	126·4	0	k	0·95
0·0295	124·5	124·6	+0·1	$1-\alpha$	0·32$_5$
0·0549	121·8	121·6	−0·2	n_{11}/n_2	34 %
P_0	131·5	131·5	0	n_0/n_2	66 %
				k_{11}	0·32$_6$
				k_0	0·62$_5$

Aus den Tabellen 1 bis 12 geht hervor, dass die Polarisation der Butylhalogenide in Benzollösung wenigstens in dem vorliegenden Messbereich (Molenbruch < 0·1, d. h. etwa Konzentration < 1) innerhalb der Messfehler richtig wiedergegeben wird durch die Annahme, dass neben den einfachen Molekülen praktisch nur Doppelmoleküle vorliegen[1]). Darüber hinaus zeigt die befriedigende Konstanz der Q/R-Werte in den Tabellen 2, 3, 8 und 9 die Berechtigung, die Doppelmoleküle auf zwei Assoziationsarten zurückzuführen, nämlich auf

[1]) Damit ist jedoch keinerlei Aussage über die Assoziation in konzentrierten Lösungen oder in reiner Substanz verbunden; denn mit zunehmender Konzentration der Butylhalogenide geht das System Butylhalogenid in Benzollösung mehr und mehr über in das System Benzol in Butylhalogenidlösung, welches — abgesehen von der durch die Konzentrierung bedingten grösseren Stosswahrscheinlichkeit der Assoziationspartner — erheblich veränderte Mediumsverhältnisse aufweisen muss. Dies äussert sich dann z. B. in der DK als Änderung des Faktors des inneren Feldes.

solche mit paralleler und solche mit antiparalleler Einstellung der wirksamen[1]) Momente der Einzelmoleküle.

Der Versuch einer Deutung der berechneten Werte für die Gleichgewichtskonstante, die Reaktionswärme und das Verhältnis n_{II}/n_0, die in Tabelle 13 bis 17 zusammengestellt sind, zeigt sehr deutlich die Komplikationen, welche durch die Verwendung des leicht polarisierbaren Benzols als Lösungsmittel verursacht sind. Für die Reaktion in Gasphase würde man erwarten:

1. Exotherme Reaktion; demzufolge Abnahme der Assoziation bei steigender Temperatur.

2. Grössere Reaktionswärme bei der Bildung der Komplexe mit dem resultierenden Moment 0 und aus sterischen Gründen bevorzugte Bildung dieser Komplexe.

3. Abnahme der Assoziation bei besserer Abschirmung; bei welcher Assoziationsart die Auswirkung dieses Faktors grösser ist, lässt sich nicht ohne weiteres sagen; ebensowenig, ob eine gute Abschirmung eine messbare Verkleinerung der Assoziationsenergie (d. h. eine Vergrösserung des mittleren Abstandes der Momente beider Assoziationspartner) bedingen wird.

Der Einfluss eines Substituentenwechsels (*Cl—Br—J*) ist nicht überblickbar, da sowohl die Güte der Abschirmung (mit der Grösse des Substituenten) als auch die Art der zwischenmolekularen Kraftwirkung (das Verhältnis von Orientierungseffekt zu Induktionseffekt und Dispersionseffekt) erheblich variiert. Bei dem Übergang zu Reaktionen in nicht polaren und nicht polarisierbaren Lösungsmitteln[2]) dürften sich diese Erwartungen kaum ändern.

Für die benzoligen Lösungen zeigen die Tabellen nun folgendes: Entsprechend dem oben Gesagten sind die Komplexe mit kleinem Moment bevorzugt und besitzen die positivere (weniger stark negative) Bildungswärme. Dagegen ist die Reaktionswärme ganz allgemein negativ und wird mit besserer Abschirmung der *C*-Hal-Gruppen

[1]) Diese Beschränkung auf die wirksamen Momente will besagen, dass in vielen Fällen — vor allem bei grösseren und kompliziert gebauten Molekülen mit mehreren grossen Partialmomenten — durchaus nicht das Gesamtmoment massgebend für die Assoziation ist. Bei den Butylhalogeniden, bei denen das Gesamtmoment in die Richtung des für die Dipolassoziation verantwortlichen Momentes fällt, das zugleich das grösste Partialmoment des Moleküls darstellt, spielt diese Beschränkung keine Rolle. [2]) Am nächsten kämen dieser Forderung die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe (siehe Schluss dieses Aufsatzes).

Tabelle 13.

	norm.	iso	sek.	tert.
Chlorid	0·27*	0·89*	0·78*	0·55
Bromid	0·06*	0·29	0·22	0·17*
Jodid	0·50*	0·19	0·20	0·33

k_{II} = Doppeltes der MWG-Konstante für die Komplexe mit grossem Moment ($t = 20°$).

Tabelle 14.

	norm.	iso	sek.	tert.
Chlorid	0·49*	1·30*	1·03*	0·72
Bromid	0·20*	0·53	0·34	0·34*
Jodid	1·02*	0·39	0·34	0·62

k_0 = Doppeltes der MWG-Konstante für die Komplexe mit dem Moment 0 ($t = 20°$).

Die mit einem * versehenen Werte sind interpoliert.

Tabelle 15.

	norm.	iso	sek.	tert.
Chlorid	0·59*	0·69*	0·61*	0·79
Bromid	?	0·54	0·63	0·51*
Jodid	0·50*	0·47	0·59	0·51

Verhältnis n_{II}/n_0 ($t = 20°$). Die mit einem * versehenen Werte sind interpoliert.

Tabelle 16.

	norm.	iso	sek.	tert.
Chlorid	−4270	−3470	−3140	
Bromid	−5580			±0
Jodid	−4460			

Bildungswärme der Komplexe mit grossem Moment.

Tabelle 17.

Bildungswärme der Komplexe mit dem Moment 0.

	norm.	iso	sek.	tert.
Chlorid	−2590	−2490	−2350	
Bromid	−1970			−382
Jodid	−3550			

(d. h. in der Reihe $n \to i \to s \to t$) positiver; die Assoziation ist keine einfache Funktion der Abschirmung, sondern nimmt bei dem Chlorid und Bromid in der Reihenfolge $i \to s \to t \to n$ ab, während beim Jodid die Verhältnisse umgekehrt liegen; auch der Quotient n_{II}/n_0 ist in komplizierter Weise von der Abschirmung abhängig. Soweit hierfür zwanglos Erklärungen möglich sind, wäre dazu zu sagen:

1. Die gesamte Reaktionswärme setzt sich zusammen aus der Summe der Assoziationswärme im Gaszustand (A_G) und der Solvatationswärme des Komplexes (S_K)[1], vermindert um das Doppelte der Solvatationswärme des Monomeren (S_M). Da die Reaktionswärme stets (mit Ausnahme des *t*-Bromides, bei welchem für die eine Assoziationsart der Wert 0 berechnet wird) negativ ist, muss also $2\,S_M$ grösser sein als die Summe aus A_G und S_K. Die Abschirmung

[1]) S_K und S_M meinen die Wärme, welche bei der Überführung des Dimeren bzw. Monomeren aus der Gasphase in die Lösung frei wird.

der polaren Gruppe äussert sich nun vor allem in der Herabsetzung der Solvatationswärme der einfachen und assoziierten Moleküle[1]), und da nach dem eben Gesagten S_K klein gegenüber $2\,S_M$ ist, muss bei besserer Abschirmung die Reaktionswärme positiver werden entsprechend dem Befund.

2. Das komplizierte Verhalten der Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Abschirmung findet seine Begründung in der Tatsache, dass die MWG-Konstante nach der Beziehung

$$\log \text{nat}\, k = (Q/RT) + c \tag{16}$$

sowohl von der Energie Q als auch von der Aktionskonstanten c (welche lediglich eine Funktion der Abschirmung der polaren Gruppe ist) abhängt. In Tabelle 18 sind die Aktionskonstanten für diejenigen

Tabelle 18.
Aktionskonstante der Assoziation der Butylchloride.

	norm.	iso	sek.
Komplexe mit grossem Moment	5·39	5·18	4·32
Komplexe mit Moment 0	2·95	3·87	3·40

isomeren Butylchloride, bei welchen Messungen bei mehreren Temperaturen vorliegen, zusammengestellt. Dabei bedeutet nach (16) eine grössere Aktionskonstante ein grösseres k, d. h. bessere Assoziation aus sterischen Gründen. Nach Tabelle 18 nimmt also die Bildung der Assoziate mit grossem Moment bei besserer Abschirmung ($n \to i \to s$) ab, während bei den Komplexen mit dem Moment 0 die Bildungswahrscheinlichkeit aus sterischen Gründen vom n- zum i-Isomeren steigt und dann zum s-Isomeren fällt. Das entspricht tatsächlich den sterischen Verhältnissen, denn das Molekülmodell zeigt, dass bei antiparalleler Einstellung der Momente das n-Isomere der freien Rotation (Temperaturbewegung) der Molekülreste um alle $C-C$- und $C-Cl$-Bindungen grösseren Widerstand entgegensetzt als das i-Isomere. Das Verhalten der k-Werte erklärt sich dann aus dem zum Teil gleichsinnigen, zum Teil entgegengesetzten Verlauf der Aktionskonstante und der Energiefunktion. Die Umkehr der Verhältnisse bei dem Jodid dürfte auf das Auftreten starker Dispersionskräfte zurückzuführen sein.

---

[1]) Das geht aus dem Vergleich der Mischungswärme der homologen und isomeren Alkohole mit Hexan bzw. mit Benzol hervor. Vgl. Wolf, K. L., Pahlke, H. und Wehage, K., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1.

Bemerkenswert ist noch, dass das Verhältnis n_{II}/n_0 in allen Fällen bei höherer Temperatur grösser ist (sich zunächst dem Wert 1 nähert), so dass bei gleicher Konzentration trotz stärkerer Assoziation die Abweichung der Polarisation von dem Wert bei unendlicher Verdünnung kleiner werden kann[1]).

Tabelle 19.

Momente ($\mu \cdot 10^{18}$) der Butylhalogenide neu berechnet nach den Messungen von PARTS.

	norm.	iso	sek.	tert.
Butylchlorid	1·92	1·91	2·05	2·12
Butylbromid	1·94	1·95	2·10	2·20
Butyljodid	1·92	1·87	2·02	2·14

Tabelle 19 bringt die Momente der Butylhalogenide, welche aus den in Tabelle 1 bis 12 angegebenen P_1'-Werten berechnet wurden; die Abweichungen von den Angaben PARTS' liegen durchweg in der zweiten Dezimale.

Weitere Anwendungsmöglichkeit der Berechnungsart.

Die obige Berechnungsart ist auch anwendbar, wenn in einem System neben den Einer- und Doppelmolekülen höhere Komplexe vorliegen. Das ist immer dann der Fall, wenn die Polarisation als Funktion der Konzentration ein Maximum oder Minimum durchläuft[2]), aber auch bei monotonem Kurvenverlauf möglich, wenn bei $A > 1$ $\alpha_3 \geqq \alpha_2$ bzw. bei $A < 1$ $\alpha_3 \leqq \alpha_2$ ist, bzw. dann, wenn das Maximum oder Minimum erst bei Konzentrationen auftreten würde, welche grösser sind als die Konzentration der reinen Substanz.

Bei der Durchführung der Berechnung ergibt sich dann k als Funktion von c; durch Extrapolation der k-Werte auf $c = 0$ erhält man den richtigen k-Wert. Ebenso liefert die Extrapolation der $(1-\alpha)$-Werte[3]) auf unendliche Verdünnung den richtigen Wert. Damit sind k und α der Doppelmoleküle bekannt, womit die Ermittlung der k und α der höheren Komplexe, welche vorläufig nur durch Ausprobieren möglich ist, erheblich erleichtert wird.

---

[1]) Über die wahrscheinlich vollkommen anderen Verhältnisse bei Verwendung von Hexan als Lösungsmittel vgl. die Schlussbemerkung. [2]) Siehe hierzu K. L. WOLF und W. HEROLD, loc. cit. [3]) Dabei ist es unerheblich, ob zur Ermittlung von $(1-A_0)$ aus Diagramm I die für jede Konzentration experimentell ermittelten k oder der extrapolierte k-Wert benutzt wird. Die Extrapolation der $(1-\alpha)$ führt in beiden Fällen zu demselben Ergebnis.

Schlussbemerkung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) unterscheidet H. MÜLLER zwei Arten der gegenseitigen Beeinflussung gelöster Moleküle. Nach MÜLLERs Unterscheidung, die offenbar zwei Grenzfälle meint, zwischen welchen alle Übergänge möglich sind, aber so gehalten ist, als ob eine scharfe Grenzlinie zwischen der von uns und der von MÜLLER geschaffenen Vorstellung vorhanden wäre, dürfte auf die Butylhalogenide die oben entwickelte Ansicht (Vorliegen stöchiometrischer Assoziationskomplexe) überhaupt nicht angewandt werden. Dass trotzdem eine befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentellen Material erreicht wird, zeigt also, dass die verwaschene Begriffsbildung in der Arbeit MÜLLERs nicht nur unzweckmässig ist, sondern auch zu falschen Ergebnissen führen kann.

In diesem Zusammenhang erscheint es erforderlich, darauf hinzuweisen, dass in den Arbeiten unseres Institutes stets deutlich unterschieden wurde zwischen der Wirkung starker molekularer Kraftfelder (wie sie z. B. von den Partialmomenten im CCl_4 herrühren) und der Zugänglichkeit eines Moleküls für den Angriff molekularer Felder (Beispiel: die grosse und anisotrope Polarisierbarkeit des Benzols). In die in der vorliegenden Arbeit auftretenden Solvatationsenergien geht wesentlich die grosse und anisotrope Polarisierbarkeit der Benzolmoleküle ein. Die Diskussion ähnlicher Messungen mit CCl_4 als Lösungsmittel würde vor allem die starken Partialmomente der CCl-Bindung zu berücksichtigen haben. Und bei Verwendung von Hexan, das weder leicht polarisierbar und anisotrop ist noch starke Partialmomente besitzt, als Lösungsmittel, liegen die Verhältnisse nochmals anders: hier ist mit einer Annäherung an die Verhältnisse in der Gasphase, d. h. mit dem Auftreten positiver Wärmetönungen zu rechnen und dementsprechend mit einer Abnahme der Assoziation bei wachsender Temperatur.

---

[1]) MÜLLER, H., Physik. Z. **36** (1935).

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung XLIII[1]). Raman-Effekt und freie Drehbarkeit. II.

Von

K. W. F. Kohlrausch und **Gr. Prinz Ypsilanti.**

(Aus dem physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 35.)

Es werden die Schwingungsspektren von viergliedrigen Kettenmolekülen $X \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot Y$ diskutiert. Durch Heranziehung von Ultrarot-, Polarisations- und Raman-Untersuchungen von Näherungsberechnungen und Modellversuchen wird gezeigt, dass es sich in allen Fällen um die Überlagerung der zur ebenen cis- und trans-Form gehörigen Spektren handelt, wobei die trans-Form bei Zimmertemperatur und in homogenem flüssigem Zustand bevorzugt ist. Im Anhang werden die Raman-Spektren von 19 Substanzen mitgeteilt; teils sind es Wiederholungen (10) mit verbesserten Mitteln, teils Neubearbeitungen (9).

A. Einleitung.

Vor 3 Jahren hat der eine von uns[2]) in dieser Zeitschrift unter dem gleichen Titel eine Deutung gewisser Linien im Schwingungsspektrum von monosubstituierten Alkylhaloiden mitgeteilt, derzufolge jene Moleküle, die die endständige Konfiguration $C \cdot C \cdot CH_2 \cdot X$ aufweisen, im flüssigen Zustand zwei verschiedene Formen dieser Endgruppe ausbilden können, nämlich die ebene cis- oder Wannen-Form und die ebene trans- oder Zickzack-Form. Das Versuchsmaterial wurde später wesentlich erweitert[3]), ohne dass sich je ein Widerspruch mit obigem Deutungsversuch ergab[4]). Auch die an Alkylidenchloriden gewonnenen Beobachtungsergebnisse[5]) zeigten, dass sich die endständige Gruppe $C \cdot C \cdot CH \cdot Cl_2$ gleichartig verhält.

---

[1]) XLII. Mitteilung: Gockel, H., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 79. [2]) Kohlrausch, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 61. [3]) Dadieu, A., Kohlrausch, K. W. F. und Pongratz, A., Mh. Chem. **61** (1932) 369. Kohlrausch, K. W. F., Kopper, H. und Seka, R., Mh. Chem. **61** (1932) 397. Dadieu, A., Kohlrausch, K. W. F. und Pongratz, A., Mh. Chem. **61** (1932) 409. Kohlrausch, K. W. F. und Köppl, F., Mh. Chem. **63** (1933) 255. [4]) Vgl. den Bericht: Kohlrausch, K. W. F., Naturwiss. **22** (1934) 161. [5]) Kohlrausch, K. W. F. und Köppl, F., Mh. Chem. **65** (1935) 185.

In der letztzitierten Arbeit wurde auch der Fall des symmetrisch substituierten Äthans $X \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot X$ wieder aufgegriffen, vom Gesichtspunkt der freien Drehbarkeit aus kurz diskutiert und die systematische Untersuchung der unsymmetrischen Formen $X \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Y$ zwecks Beantwortung verschiedener aufgeworfener Fragen angekündigt. Über die diesbezüglichen Ergebnisse berichten wir in der vorliegenden Arbeit.

Mittlerweile haben sich auch andere Autoren mit diesem Thema befasst. B. Trumpy[1]) kommt auf Grund von Polarisationsmessungen an flüssigem Dichlor- und Dibromäthan sowie an symmetrischem Tetrachloräthan zum Schluss, dass alle Substanzen wesentlich in trans-Form auftreten; wir glauben aber, dass seine Diskussion der Ergebnisse zu summarisch ist und kommen in dieser Hinsicht zu anderen Schlüssen. Mizushima-Morino-Higasi[2]) zeigen, dass man die Dipolmomente substituierter Äthane durch Voraussetzung einer um die trans-Lage infolge „halbfreier" Drehbarkeit pendelnden Molekülform erklären kann (nicht muss!) und übertragen diese Anschauung auf die Deutung der Raman-Spektren. Unter Verzicht auf eine ins Einzelne gehende Kritik bemerken wir nur, dass uns diese Auslegung der Spektren keinesfalls zwingend, vielmehr recht gekünstelt erscheint. Endlich hat H. C. Cheng Polarisationsmessungen an $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ in Montpellier bei Herrn Cabannes und Ultrarotmessungen in Paris bei Herrn Lecomte ausgeführt, deren Ergebnisse leider noch nicht publiziert, uns aber bekannt sind. Zusammen mit unseren eigenen Beobachtungen liegt nun ein experimentelles Material vor, das, wie wir glauben, recht gesicherte Schlüsse gestattet; wiederum ergeben sich, mindestens in bestimmten Fällen, stärkste Hinweise auf die Koexistenz der ebenen cis- und trans-Form.

Die wichtigsten der zur Diskussion herangezogenen Spektren wurden neuerlich aufgenommen und in der Tat dadurch in den meisten Fällen Verbesserungen erzielt. Die Messungen sind im Anhang zusammengestellt. Neu beobachtet wurde an Malonitril $NC \cdot CH_2 \cdot CN$, 1,2-Chlorbrom- und Chlorjodäthan, Äthylenbromhydrin $Br \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot OH$, β-Aminoäthylalkohol $H_2N \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot OH$, Äthylencyanhydrin $NC \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot OH$, Methoxyacetonitril $H_3C \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$,

[1]) Trumpy, B., Z. Physik **93** (1935) 624. Kongl. Norske Vidensk. Selsk. Skriften **1934**, Nr. 9. [2]) Mizushima, S., Morino, Y. und Higasi, K., Physik. Z. **35** (1934) 905. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res., Tokyo **25** (1934) 159; **26** (1934) 1.

Chlordimethyläther $H_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot Cl$, Mesodichlordibromäthan $Cl\cdot Br\cdot HC\cdot CH\cdot Br\cdot Cl$. Herrn Privatdozenten Dr. A. PONGRATZ sprechen wir für die Überlassung einiger Substanzen unseren besten Dank aus.

B. Allgemeine Feststellungen.

§ 1. Dem ins Einzelne gehenden Deutungsversuch der Schwingungsspektren zweifach substituierter Äthane schicken wir im folgenden einige Bemerkungen allgemeiner Art voraus. Sie beziehen sich auf jene RAMAN-Linien, die nach ihrer Lage als zu Schwingungen der „Kette" gehörig agnosziert werden können. Unter „Kette" soll

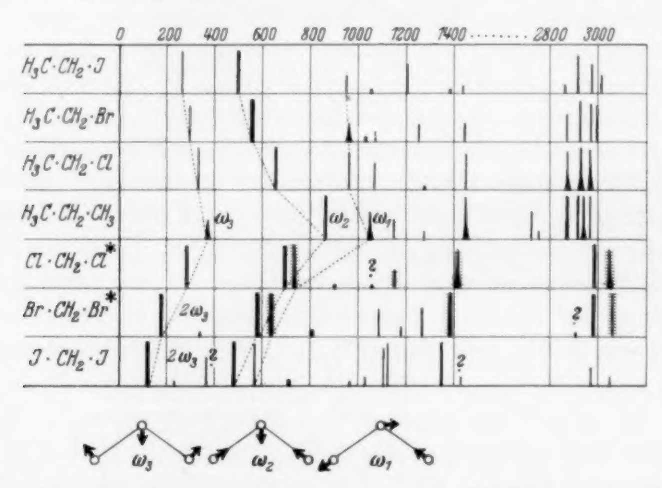


Fig. 1. Die Lage der Kettenfrequenzen ω_1, ω_2, ω_3 in Ketten mit drei Gliedern.

dabei jenes Gerüst verstanden sein, das überbleibt, wenn man sich in einem organischen Molekül alle H-Atome mit den C-, N-, O-Atomen, an die sie gebunden sind, zu einer einheitlichen Masse vereinigt denkt. Z. B. sind von den dem Molekül $Cl\cdot CH_2\cdot Cl$ möglichen neun Schwingungsformen[1]) drei charakteristisch für die $C-Cl$-Bindung und daher in obigem Sinne als „Kettenschwingungen" zu bezeichnen, drei sind charakteristisch für die CH-Bindung und drei entsprechen Schwingungsformen, die weder der einen noch der anderen Bindung zugeordnet werden können. Es wird für das folgende nützlich sein, daran zu erinnern, dass der Frequenzbereich der zuletzt genannten CH- und der „gemischten" Schwingungsformen höher liegt, als der

[1]) KOHLRAUSCH, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 340.

zu den Kettenschwingungen gehörige, solange die Kette nur Einfachbindungen aufweist. So dass es, wenn auch die Grenze zwischen den höchsten Kettenvalenzfrequenzen und den tiefsten Frequenzen der übrigen Schwingungsformen nicht scharf angebbar ist, doch berechtigt ist von einem „Frequenzbereich der Kettenschwingungen" zu sprechen. Dies zeigt für den durchsichtigen Fall von Ketten mit nur drei Gliedern die Fig. 1, in der mit Ausnahme des untersten Spektrums die Kettenfrequenzen des nicht linearen „Dreimassen"systemes stets die tiefsten sind. Beim Methylenjodid handelt es sich aber offenbar nicht um eine Durchbrechung dieser Regel, sondern um das Vorhandensein einer Verunreinigung, die zu entfernen uns nicht gelang (vgl. den Anhang). In dieser und in den folgenden Figuren sind Substanzen, für die Polarisationsmessungen vorliegen, durch einen Stern, die depolarisierten Linien mit $\varrho = 6/7$ durch Querstrichlierung gekennzeichnet.

Über die Kettenfrequenzen der substituierten Äthane, bei denen die Drehbarkeit um die mittlere $C-C$-Bindung zu verschiedenen Raumformen des Moleküles führen kann, lassen sich nun die folgenden Aussagen machen:

§ 2. Schärfe bzw. Breite der Linien sind durchaus gleichartig wie bei den Raman-Linien von Molekülen, bei denen zweifellos nur eine einzige Molekülform vorliegt, wie z. B. bei den Molekülen der Fig. 1. Daraus ist zu folgern, dass von den unendlich vielen durch die Drehbarkeit ermöglichten Raumformen nur eine endliche, diskrete Anzahl realisiert ist. Denn von den stabilen Äthylenderivaten, bei denen die zentrale Doppelbindung die freie Drehbarkeit mehr oder weniger aufhebt, ist bekannt, dass die Frequenzen der cis- und trans-Form auch für äquivalente Schwingungsformen im allgemeinen merklich verschieden sind. So sind z. B. die Frequenzen der symmetrischen Schwingung ω_2' (vgl. weiter unten Fig. 3) für cis $\omega_2 = 710$, für trans $\omega_2 = 840$. Dieselbe Näherungsrechnung, die die Frequenzen der Äthylenderivate recht gut zu beschreiben gestattet, sagt auch für die ebene cis- und trans-Form des symmetrischen Dichloräthans einen ähnlichen Unterschied voraus. Könnten also wegen der Drehbarkeit im Dichloräthan alle Raumformen zwischen der extremen ebenen cis- und trans-Lage ausgebildet werden, dann wäre statt einer Linie ω_2 ein über etwa 100 cm^{-1} sich erstreckendes Band zu erwarten. Nichts dergleichen wird beobachtet; nichts, was die Spektren der Äthanderivate in dieser Hinsicht charakteristisch

von denen anderer Moleküle mit nur einer einzigen möglichen Form unterscheiden würde.

§ 3. Aus der Zahl der im RAMAN-Effekt auftretenden Kettenfrequenzen ist zu folgern, dass mindestens bei den halogenierten Äthanderivaten mehr als eine einzige Raumform vorhanden sein muss. Man vergleiche z. B. in Fig. 2 die Spektren Nr. 1 und 2 bzw. Nr. 5 und 4; es handelt sich um den Übergang von einer dreigliedrigen ($(H_3C)\cdot(CH_2)\cdot X$) zu einer viergliedrigen ($X\cdot(CH_2)$

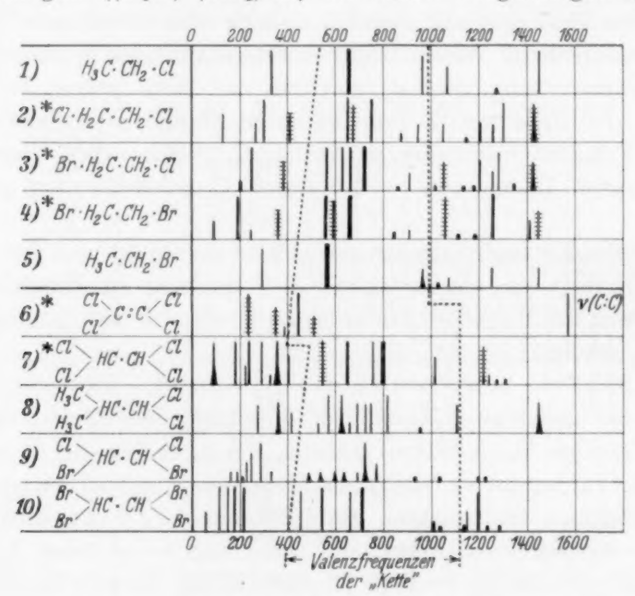


Fig. 2. Spektren zwei- und vierfach substituierter Äthane.

$\cdot(CH_2)\cdot X$) Kette; erstere soll 3, letztere bestenfalls, wenn alle Schwingungen RAMAN-aktiv sind, 6 Kettenfrequenzen aufweisen. Sowohl Dichlor- als Dibromäthan zeigen 9 statt 6 Linien im zuständigen Bereich. Im speziellen wächst die Zahl der Valenzfrequenzen von 2 auf 5 statt von 2 auf 3.

§ 4. Aus dem Polarisationszustand und aus dem Übergang zum unsymmetrischen $Cl\cdot(CH_2)\cdot(CH_2)\cdot Br$ ist zu folgern, dass es sich um die beiden ebenen Formen in cis- und trans-Stellung handeln muss. Denn die Tatsache, dass überhaupt depolarisierte Kettenfrequenzen beobachtet werden, beweist zunächst das Vorhandensein von Symmetrie; das ist nur möglich, wenn alle Ketten-

glieder in ein und derselben Ebene liegen. Tun sie das, dann ist nur die cis-Stellung und die trans-Stellung möglich. Mit einer Form allein kommt man aber nicht aus, wie in § 2 gezeigt wurde; wenn TRUMPY (loc. cit.) diesbezüglich anderer Meinung ist, so kommt das daher, dass die von ihm beobachteten und diskutierten Spektren unvollständig sind. Man kommt mit der trans-Form allein nicht aus, weil für sie nur 3 Kettenfrequenzen RAMAN-aktiv wären; man kommt mit der cis-Form allein nicht aus, weil auch sie nur 6 Kettenfrequenzen erklären könnte und weil es überdies unverständlich wäre, warum die Zahl der Valenzfrequenzen beim Übergang zum unsymmetrischen $Br\cdot(CH_2)\cdot(CH_2)\cdot Cl$ Nr. 3 zunimmt, ohne dass sich die Zahl der Kettenglieder geändert hat. Das ist nur erklärlich, wenn durch die Symmetrieverringerung früher inaktive Schwingungsformen jetzt aktiv werden. RAMAN-inaktive Schwingungen weist unter den ebenen Formen nur die trans-Form, nicht die cis-Form auf. Somit müssen beide Formen realisiert sein.

§ 5. Ähnlich, wenn auch von geringerem unmittelbarem Zwang ist die Schlussweise bei der Deutung der symmetrisch tetrasubstituierten Äthane; auf diesen Fall bezieht sich der untere Teil der Fig. 2. Das Faktum, dass in Tetrachloräthan im Bereich der Kettenfrequenzen depolarisierte Linien vorhanden sind[1]), beweist das Vorhandensein von Symmetrie in der Form der Kette. Wenn sich die Zahl der RAMAN-Frequenzen beim Übergang zu unsymmetrischer Substitution vermehrt, so wie das für die Valenzfrequenzen beim Übergang von Nr. 7 oder Nr. 10 nach Spektrum Nr. 8 oder 9 der Fall ist, so muss mindestens eine Form des Moleküles RAMAN-inaktive Schwingungsformen haben. Somit muss jedenfalls die trans-Form vorkommen. Wieder reicht sie allein zur Erklärung der beobachteten Linienzahl nicht aus. Denn das ebene Tetrachloräthylen und die Kette der trans-Form von Tetrachloräthan haben zwar nicht die gleiche Symmetrie aber dieselbe Zahl von erlaubten Linien, entsprechend 3 Valenz- und 3 Deformationsschwingungen. Während Spektrum Nr. 6 in der Tat 6 Linien aufweist (eine depolarisierte und zwei polarisierte Valenzfrequenzen, von denen eine als $C{:}C$-Schwingung bezüglich der Höhe eine Ausnahmestellung hat, sowie zwei

[1]) Auch in diesem Fall beobachtete TRUMPY nur insgesamt 9 Linien im RAMAN-Spektrum, während wir 18 finden; davon im Bereich der Kettenfrequenzen 13, von denen $\omega = 365$ wahrscheinlich eine Doppellinie ist, während TRUMPY im gleichen Bereich nur 7 findet.

depolarisierte und eine polarisierte Deformationsfrequenz), beträgt in Spektrum Nr. 7 die Zahl der Kettenfrequenzen 13 bis 14, in Nr. 10 etwa 10; in letzterem Fall liegen anscheinend einige Deformationsfrequenzen für die Beobachtbarkeit bereits zu tief. Dabei ist der Bereich der Kettenfrequenzen gerade im Falle des Tetrachloräthans gesichert durch die kürzlich mitgeteilten Beobachtungen TRUMPYS[1]) an „schwerem Tetrachloräthan" $Cl_2DC \cdot CD \cdot Cl_2$ mit $D = {}^2_1H$. Welche zweite Form neben der trans-Form in Frage kommt, ist nicht so eindeutig zu entscheiden wie beim Dichloräthan, bei welchem die trans-Form keine depolarisierten Kettenfrequenzen liefern kann. Man wird aber der Analogie halber kaum im Zweifel sein, dass es sich auch jetzt wieder um die cis-Form handelt, vielleicht jedoch auch noch eine dritte Form realisierbar ist.

C. Die Deutung der Spektren 1, 2-substituierter Aethane.

§ 6. Zur besseren Orientierung schicken wir voraus, was nach der Theorie zu erwarten ist, wenn z. B. im Dichloräthan die Moleküle in cis- und trans-Form nebeneinander existieren. Hierzu dient Fig. 3, in der zunächst die ebenen Schwingungsformen für die cis-Stellung (die zugehörigen Frequenzwerte ω sind nicht gestrichelt) und die trans-Stellung (Frequenzwerte ω') eingezeichnet sind[2]). Es bedeutet: p polarisiert, d depolarisiert ($\varrho = 6/7$, die Linie ist quergestrichelt), v im RAMAN-Effekt verboten (die Linie wird geringelt), a bzw. ia optisch aktiv bzw. inaktiv. Die sechste Form ($\omega_6(d, a)$; $\omega_6'(v, a)$), die antisymmetrisch zur Molekülebene ist, wurde nicht gezeichnet. Unterhalb der Schwingungsfiguren ist der nach LECHNERS[3]) Theorie berechnete Übergang vom cis- zum trans-Spektrum sowohl für Dichloräthylen I als für Dichloräthan II eingezeichnet. Für die Ausführung der Berechnung und für später zu besprechende Modellversuche[4]) haben wir Herrn Ingenieur F. TRENKLER zu danken. Die in der PAULSENschen Arbeit (loc. cit.) zur Berechnung von Dichloräthylen verwendeten Molekülkonstanten wurden für Dichloräthan sinngemäss etwas geändert: s_{12}, m, f_{12}, d blieben gleich; $\alpha = 70°$, $M = 14$, $f_{23} = 3{\cdot}27 \cdot 10^{-5}$, $s_{23} = 1{\cdot}54$.

In der letzten Abteilung der Fig. 3 sind die beobachteten spektralen Übergänge eingezeichnet, wie sie sich für Dichloräthylen

---

[1]) TRUMPY, B., Nature **135** (1935) 764. [2]) Vgl. PAULSEN, O., Z. physik. Chem. (B) **28** (1934) 123. [3]) LECHNER, F., Ber. Wien. Akad. IIa, **141** (1932) 633. [4]) TRENKLER, F., Physik. Z. **36** (1935) 162 und 423.

aus der Arbeit PAULSENS, für Dichloräthan aus der im folgenden Abschnitt durchgeführten Zerlegung des zugehörigen Spektrums ergeben; die Superposition der beiden in IV eingezeichneten Spektren liefert fast restlos die in Dichloräthan beobachteten Kettenfrequenzen. An den zu ω_4' gehörigen Stellen in trans wurden in Ultrarot Absorptionsstellen gefunden. Beim Vergleich zwischen Erwartung und Beobachtung ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass es sich um eine schematisierende Näherungsrechnung handelt, die zwar den Typus der Erwartung, nicht aber die Einzelheiten quantitativ wiedergeben kann. Mit dieser Einschränkung ist die Übereinstimmung vollkommen befriedigend zu nennen.

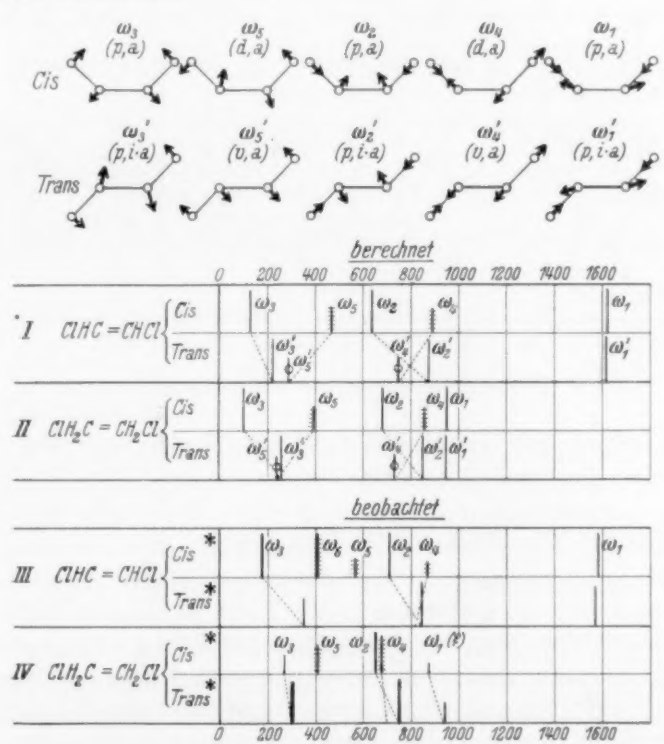


Fig. 3. Berechneter und erwarteter spektraler Übergang von cis nach trans für Dichloräthylen (I, III) und Dichloräthan (II, IV). Die Linien ω_4', ω_5', ω_6' sind RAMAN-inaktiv[1]).

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In den Molekülen II und IV ist die zentrale $C \cdot C$-Einfachbindung versehentlich als Doppelbindung eingezeichnet.

§ 7. In Fig. 4 ist nun die Zuordnung für eine Anzahl von 1, 2-substituierten Dihalogenäthanen durchgeführt. Die Bezeichnungen ω_i und ω_i' entsprechen denen der Fig. 3. Dijodäthan konnte nur in alkoholischer Lösung aufgenommen werden, doch zeigte die Aufnahme trotz 20stündiger Exposition bei 17maligem Wechsel der Substanz nur die beiden in Fig. 4 eingezeichneten schwachen Linien.

Für die getroffene Zuordnung spricht der folgende mit der Erwartung übereinstimmende experimentelle Befund: Die trans-Linie ω_2' ist polarisiert und in Dichlor-, Dibromäthan optisch inaktiv, in Chlorbrom- und Chlorjodäthan aber optisch aktiv (geringelte Fusspunkte). Die trans-Linie ω_4' ist stets optisch aktiv, Raman-aktiv aber nur in Chlorbrom- und Chlorjodäthan. Die cis-Linie ω_4

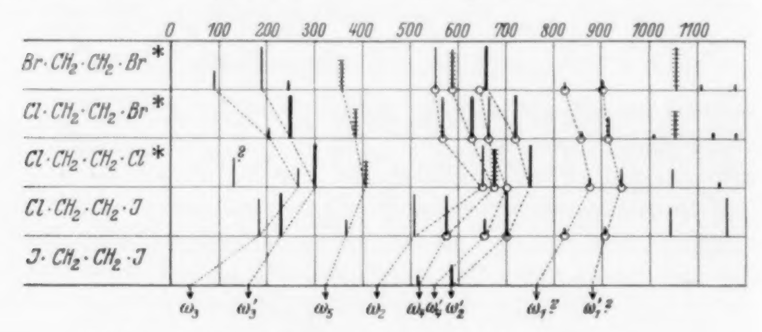


Fig. 4. Deutung der Spektren von 1, 2-Dihalogenäthanen.

ist stets optisch aktiv, depolarisiert aber nur (soweit die Beobachtungen vorhanden sind) bei gleichartigen Substituenten. Die cis-Linie ω_2 ist stets depolarisiert und optisch aktiv. — Für die Deformationsschwingungen liegen keine Ultrarotmessungen vor, da diese nicht tiefer als $\omega = 550$ reichen. Die totalsymmetrischen Formen ω_3, ω_3' sind polarisiert, die antisymmetrische Form ω_5 depolarisiert.

Schwierigkeiten begegnet diese Zuordnung: Erstens bei ω_1 und ω_1', die beide optisch aktiv sind, während dies nur für ω_1 zu erwarten wäre; zweitens bei ω_5, das auch in Chlorbromäthan als depolarisiert bestimmt wurde, was gegen die Erwartung ist. Herr Cheng hat übrigens auch $\omega_4' = 670$ in der gleichen Substanz als depolarisiert angegeben, doch ist in diesem Fall die Messung etwas gestört. — Ob die optische Aktivität von ω_1' in Dibrom- und Dichloräthan ein zufälliges Zusammentreffen oder vielleicht ein Anzeichen dafür ist, dass ein schwaches, durch die Drehbarkeit ermöglichtes

Pendeln um die trans-Lage das Ultrarotverbot aufhebt, mag dahingestellt bleiben. Gegenüber den vielen zutreffenden Erwartungen erscheint uns diese Unstimmigkeit nicht von grossem Belange.

§ 8. In den bisher besprochenen Fällen (1,2-Dihalogenäthane) waren die Substituenten merklich schwerer als die beiden Mittelgruppen $CH_2—CH_2$. Etwas anders liegt der Fall, wenn nur einer

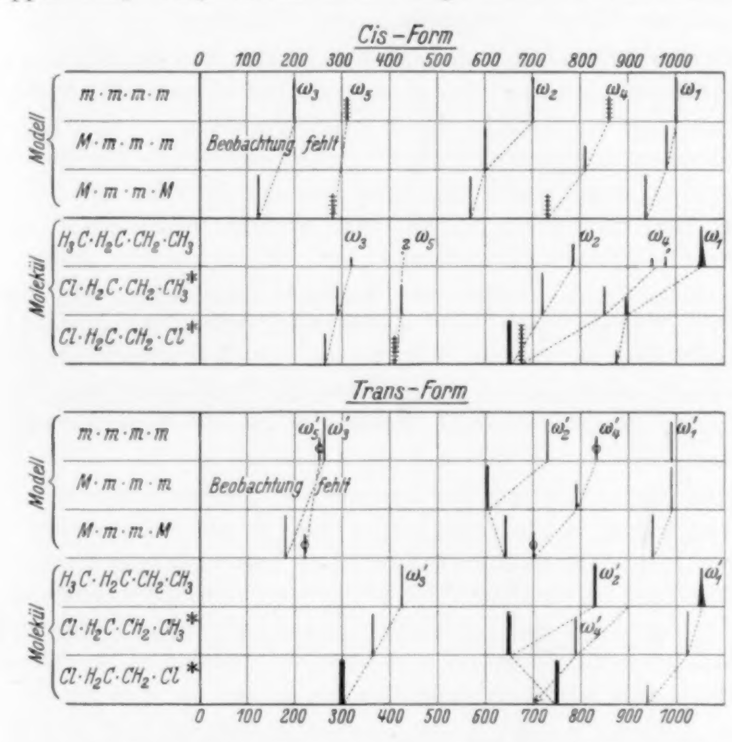


Fig. 5. Vergleich zwischen Modell- und Molekülfrequenzen.

der Substituenten schwerer, der andere von annähernd gleichem Gewicht ist als die Mittelgruppen, wie z. B. in $H_3C\cdot H_2C\cdot CH_2\cdot Cl$. Für ungleiche Substituenten wurde die Theorie des Valenzkraftmodelles noch nicht ausgearbeitet; infolgedessen haben wir uns die Erwartungswerte statt auf rechnerischem auf experimentellem Wege verschafft. Herr Trenkler hat an seinen mechanischen Modellen, deren Schwingungen erfahrungsgemäss (Trenkler, loc. cit.) durch die Lechnerschen Formeln gut beschrieben werden, deren Beobachtung daher die Berechnung ersetzen kann, auch den unsymmetrischen Fall $m\cdot m\cdot m\cdot M$

mit drei gleichen Federn, drei gleichen (m) und einer $2^1/_2$fach grösseren Masse (M) in cis- und trans-Stellung studiert; allerdings nur die Valenzschwingungen. Der von ihm beobachtete Übergang der Frequenzwerte des Modelles beim Übergang von $m \cdot m \cdot m \cdot m$ über $m \cdot m \cdot m \cdot M$ nach $M \cdot m \cdot m \cdot M$ ist in Fig. 5 für die cis- und trans-Form graphisch wiedergegeben; die eingetragenen Frequenzen entsprechen den halben beobachteten Werten in Schwingungen je Minute.

Den Modellversuchen sind die RAMAN-Spektren der in bezug auf die Massenverteilung und den räumlichen Aufbau ähnlichen Moleküle n-Butan $H_3C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_3$, n-Propylchlorid $H_3C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot Cl$ und Dichloräthan $Cl \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot Cl$ gegenübergestellt. Für die letztgenannte Substanz wurde die Aufteilung der Kettenfrequenzen auf die cis- und trans-Form in den vorangehenden Abschnitten durchgeführt. Für Butan hat bereits F. LECHNER eine solche Aufteilung vorgeschlagen[1]; sie wurde mit geringen Änderungen hier übernommen. Für n-Propylchlorid wurde die Zuteilung von $\omega = 722$ zur $C-Cl$-Schwingung der cis-, von $\omega = 650$ zur $C-Cl$-Schwingung der trans-Form bereits in den früheren auf die Drehbarkeit bezüglichen Arbeiten vorgenommen und durch ein grosses Versuchsmaterial gestützt.

Man sieht, dass die im Bereich der Kettenfrequenzen beobachteten Linien sich in allen drei Fällen so als Superposition der Spektren zweier Molekülformen auffassen lassen, dass sich der vom Modellversuch her bekannte Typus des spektralen Überganges auch beim Übergang von Butan zu Propylchlorid zu Dichloräthan einstellt. Insbesondere nimmt dabei ω_2 in cis stets ab, während ω_2' in trans erst ab-, dann aber wieder zunimmt[2]).

In dieser Art lassen sich alle viergliedrigen Ketten $Y \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$ behandeln und deuten. Aus dem im Anhang zusammengestellten Beobachtungsmaterial sei noch in Fig. 6 das Ergebnis der spektralen Analyse für die Reihen $H_3C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$ und $Cl \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$ wiedergegeben. Eine nähere Erörterung erübrigt sich nach dem bisher Gesagten; * bedeutet wieder, dass Polarisationsmessungen vorliegen, ω_i gehört zur cis-, ω_i' zur trans-Form. Die beobachteten

[1]) Vgl. KOHLRAUSCH, K. W. F. und KÖPPL, F., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 209. [2]) Einer ähnlichen unerwarteten Frequenzerhöhung trotz Zunahme der schwingenden Massen begegnet man beim Übergang $H_3C \cdot CH_2 \cdot Cl \rightarrow Cl \cdot CH_2 \cdot Cl$ (Fig. 1), wobei ω_1 von 655 auf 700 zunimmt.

Linien lassen sich fast restlos auf die zu erwartenden Frequenzen der beiden Molekülformen aufteilen. Dass ω_4' nicht nur in den symmetrischen Molekülen $X \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$, sondern auch in Propylalkohol Nr. 2 und Propylamin Nr. 1 fehlt, dürfte wohl an der grossen Ähnlichkeit der OH- und NH_2- mit der CH_3-Gruppe liegen, wodurch das Molekül wieder „fast symmetrisch" wird.

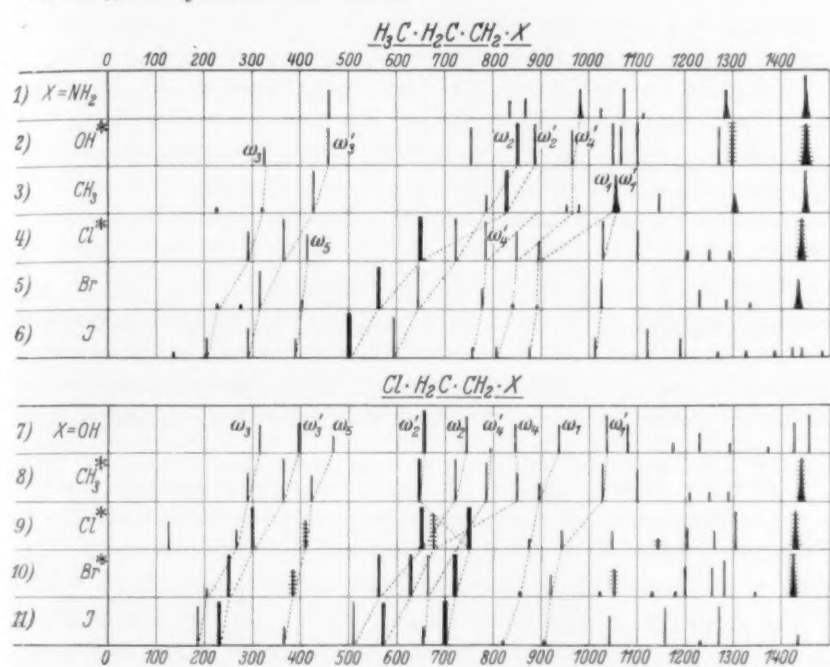


Fig. 6. Deutung¹) der Spektren von $H_3C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$ und $Cl \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$.

§ 9. Schlussbemerkung. Mag nun auch nach Vorliegen exakter Polarisations- und Ultrarotmessungen und sonstiger neuer Erfahrungen die eine oder andere Einzelheit der vorgebrachten Deutung der Spektren als verbesserungsbedürftig erkannt werden, so glauben wir doch überzeugend dargetan zu haben:

a) Dass zum Verständnis der Schwingungsspektren substituierter Äthane $Y \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$ die Annahme stabiler, durch die Drehbarkeit nur unwesentlich modifizierter Molekülformen notwendig ist. Die Verweilzeit in diesen ausgezeichneten Lagen muss lang gegenüber

¹) Anmerkung bei der Korrektur: Lies in Spektrum Nr. 2 ω_4 statt ω_4'.

dem Schwingungsvorgang, jedoch kurz gegenüber dem chemischen Eingriff sein; andernfalls wäre es nicht zu verstehen, warum das Molekül zwar definierte Schwingungsspektren mit Linien normaler Schärfe[1]) liefern kann, warum aber eine chemische Trennung der isomeren Formen unmöglich ist. Der Übergang von einer in die andere Lage muss kurzdauernd sein gegenüber dem Schwingungsvorgang, da keine den denkbaren Zwischenlagen entsprechende spektrale Äusserung gefunden wird.

b) Dass zur Erklärung der Schwingungsspektren die Annahme von mindestens zwei verschiedenen Raumformen notwendig ist; da nach dem spektralen Befund diese Formen Symmetrieeigenschaften aufweisen, muss es sich um die ebene cis- und trans-Form handeln.

c) Dass die Annahme von der Koexistenz dieser beiden Formen auch hinreichend ist, um nahezu alle experimentellen Daten, die in dem für Kettenschwingungen zuständigen Frequenzbereich gesammelt wurden, zu deuten; nicht nur qualitativ zu deuten, sondern auch halbquantitativ, d. h., sie in Übereinstimmung zu bringen mit den Erwartungen, die auf Grund einer erfahrungsgemäss brauchbaren Näherungsrechnung bzw. auf Grund von Versuchen am Modell ausgesprochen werden können.

d) Diese Aussagen gelten für den flüssigen Zustand; es ist sehr wohl möglich, dass die Verhältnisse im gasförmigen Zustand oder in Lösungen andere sind. Der für Zimmertemperatur gültige Befund, dass beim Vergleich von analogen Schwingungsformen die zur trans-Form gehörigen Linien stets intensiver sind als die der cis-Form [$J(\omega_2') > J(\omega_2)$; $J(\omega_3') > J(\omega_3)$], besagt, dass die trans-Form in flüssigem Zustand bevorzugt wird. Wenn Mizushima-Morino-Higasi (loc. cit.) die bemerkenswerte Tatsache mitteilen, dass z. B. für gelöstes Dichloräthan das Intensitätsverhältnis $J(752)/J(653)$ je nach dem Lösungsmittel kleiner oder grösser als für die homogene Substanz ist, so interpretieren wir diesen Befund als einen Einfluss der Nachbarmoleküle auf die die potentiellen Relativminima der trans- und cis-Lage bedingenden Faktoren. Wenn wir selbst seinerzeit Anzeichen dafür gefunden haben, dass $J\,(752)/J\,(653)$ mit zunehmender Tem-

[1]) Eine einzige Ausnahme haben wir gefunden; bei Chlordimethyläther $Cl \cdot H_2C \cdot O \cdot CH_3$ hat die Hauptlinie (vermutlich ω_2') eine ganz abnormale auffallende Breite. Im Zusammenhang damit verweisen wir auf die Dipolmomentmessungen und ihre Diskussion bei M. A. Gowinda Rau und B. N. Narayanaswamy (Proc. Indian Acad. (A) **1** (1934) 218).

peratur abnimmt, so ist auch dies als eine Beeinflussung der Häufigkeitsverteilung zu deuten; die Häufigkeit der trans-Form nimmt zugunsten der der cis-Form ab[1]), woraus folgt, dass das relative Minimum der trans-Form tiefer liegt als das der cis-Form.

Wir sind im Begriffe einerseits die einschlägigen Verhältnisse bei möglichst tiefen Temperaturen (Versuche, die trans-Form anzureichern) zu untersuchen, andererseits das Versuchsmaterial zu der viel schwierigeren Diskussion der Spektren von fünfgliedrigen Ketten bereitzustellen.

Anhang.

1. Methylenchlorid $Cl \cdot CH_2 \cdot Cl$. Es wurden zwei Präparate untersucht; eines von Fraenkel-Landau, eines von Merck. Beide wurden mehrmals in der grossen 20stufigen Kolonne destilliert und ergaben, abweichend von der Literaturangabe, den Kp.$_{760}$ = 39·7° (Lit. Kp.$_{760}$ 41·6°). Da wir erstens unsere Thermometer nachgeprüft und zweitens den Brechungsexponenten am Merckschen Präparat richtig zu $n_D^{20} = 1·4239$ (Lit. $n_D^{20} = 1·4237$) bestimmt haben, halten wir den in der Literatur angegebenen Kochpunkt für unrichtig. Es wurden von jedem Präparat je drei Aufnahmen gemacht; das Ergebnis war identisch. Pl. Nr. 1631, m. F., Spalt 0·06, $t = 20$; Nr. 1632, m. F., Spalt 0·04, $t = 30$; Nr. 1633, o. F., Spalt 0·04, $t = 19^1/_2$; Pl. Nr. 1670, m. F., Spalt 0·06, $t = 13$; Nr. 1672, m. F., Spalt 0·04, $t = 29$; Nr. 1671, o. F., Spalt 0·06, $t = 8^1/_2$. Der Untergrund war bei diesen Aufnahmen schwach bis mittelstark, das Streuspektrum sehr stark; Zahl der verschobenen Streulinien $n = 29$. Ergebnis:

$\Delta\nu = 284$ (10) ($k, i, g, f, \pm e$); 700 (12) ($k, i, g, f, \pm e$); 738 (5b) (k, e, c); 899 (00) (e); 1054 (00) (e); 1153 (2) (k, e); 1417 (4b) (k, e); 2985 (10) (q, p, k, e); 3049 (p, k, i).

Bisherige Beobachtungen: Pringsheim-Rosen, Dadieu-Kohlrausch, Bhagavantam-Venkateswaran (S.R.E., S. 305). Cabannes-Rousset[2]), Trumpy[3]). Die seinerzeit angegebene Linie $\Delta\nu = 365$ (1) ist also tatsächlich, wie die letztgenannten Autoren bereits bemerkten, in hinreichend reinem CH_2Cl_2 nicht anzutreffen, somit einer Verunreinigung zuzuschreiben. Die beiden von Trumpy angegebenen Linien bei 898 ($^1/_2$b), 1060 (1) haben wir trotz beträchtlicher Überexposition nur auf 2 von den 6 Aufnahmen und auch da nur spurenweise finden können. Nach unserem Befund können wir ihre Realität nicht als gesichert beurteilen. Da überdies die Linie 21884 = $e - 1054$ nur bei den Aufnahmen o. F. auftrat, wäre die Zuordnung $k - 2821$ dem experimentellen Befund besser angepasst.

2. Methylenbromid $Br \cdot CH_2 \cdot Br$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. Kp. 96·5° bis 97·3° (Lit. 98°). Pl. Nr. 1732, m. F., $t = 14$; Nr. 1733, o. F., $t = 9$; *Ugd* m. bis st., *Sp* s.st.; $n = 47$ (3).

---

[1]) Den Fehler in der Zuordnung: 752 zu cis, 653 zu trans gehörig, statt umgekehrt, haben wir schon vor Kenntnis der Arbeiten von Mizushima und Mitarbeitern in der am 8. XI. 1934 vorgelegten Mitteilung XXXVIII berichtigt. [2]) Cabannes, J. und Rousset, A., Ann. Physique **19** (1933) 229. [3]) Trumpy, B., Z. Physik **88** (1934) 226.

$\Delta\nu$ = 174 (15) (±*k*, ±*g*, ±*f*, ±*e*, *c*, +*b*, +*a*); 342 (00) (*e*); 576 (20) (*k*, *i*, *g*, *f*, ±*e*, *c*, +*b*, +*a*); 636 (10) (*k*, *i*, ±*e*, *c*); 806 (1/2) (*e*); 1088 (3) (*k*, *f*, *e*); 1183 (1) (*e*); 1267 (3) (*k*, *e*); 1387 (7) (*k*, *f*, *e*); 2912 (0) (*q*, *k*?); 2986 (10) (*q*, *p*, *k*, *e*); 3060 (*p*, *o*, *k*, *e*).

Bisherige Messungen: DADIEU-KOHLRAUSCH (S.R.E., S. 308), TRUMPY[1]), GOCKEL (loc. cit.). Unsere Beobachtungen bestätigen im wesentlichen GOCKELS Ergebnisse. $\Delta\nu$ = 342 dürfte der Oberton von $\Delta\nu$ = 174 sein.

3. Methylenjodid $J \cdot CH_2 \cdot J$. Es wurde ein Präparat von Fraenkel-Landau und eines von Kahlbaum (n_D^{20} = 1·740) untersucht. Ihre Kochpunkte (unter Zersetzung) waren Kp. 182·7° bis 183° bzw. 182·1° bis 182·9° (Lit. 181°). Das Präparat von Fraenkel-Landau wurde nach zweimaliger Destillation unter vermindertem Druck und Ausschütteln mit Bisulfit auf Pl. 1740, m. F., t = 26, mit sechsmaligem Wechsel aufgenommen; hierauf neuerlich zweimal destilliert, mit *Hg* ausgeschüttelt und auf Pl. 1746, m. F., t = 18, mit viermaligem Wechsel aufgenommen, ohne dass sich ein Unterschied ergab. Das Kahlbaumsche Präparat wurde gleichfalls zweimal unter vermindertem Druck destilliert, mit *Hg* ausgeschüttelt und auf Pl. 1769, m. F., t = 14, mit sechsmaligem Wechsel aufgenommen. Das RAMAN-Spektrum erwies sich als identisch. Im Mittel ergab sich, mit n = 32:

$\Delta\nu$ = 120 (15) (+*g*, +*f*, ±*e*, ±*c*, +*b*); 234 (0) (*e*); 364 (3) (±*e*, *c*); 483 (20b) (*g*, ±*f*, ±*e*, *c*); 568 (10b) (*f*, ±*e*, *c*, +*b*); 713 (00) (*e*); 963 (1/2) (*e*); 1028 (1) (*e*); 1103 (4) (*e*); 1129 (5) (*e*); 1345 (8) (*e*); 1429 (1) (*e*); 2968 (2) (*e*); 3048 (1) (*e*?).

Gegenüber der bisherigen Beobachtung (DADIEU-KOHLRAUSCH, S.R.E., S. 309) ergeben sich als Unterschiede: die dort als sehr breit angegebene Linie 1125 konnte in zwei Linien aufgespalten werden (1103 und 1129); die Linien 234, 364, 713, 963, 1028, 1429 kommen neu dazu. 234 dürfte die Oktave von 120 sein; die Linie 364 und wahrscheinlich auch 1429 schieben wir auf eine hartnäckige und nicht entfernbare Verunreinigung.

4. Malonitril $NC \cdot CH_2 \cdot CN$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Fp. 32·4 (Lit. 32°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 1730, m. F., t = 24, ϑ = 45°, *Ugd* st., *Sp* st.; Pl. 1734, o. F., t = 13, ϑ = 45°; wegen überstarkem *Ugd* nur in violett verwendbar. n = 23.

$\Delta\nu$ = 167 (10b) (*k*, ±*e*); 367 (10) (+*f*, ±*e*, *c*); 574 (3b) (*f*, *e*); 892 (5) (*k*, *e*); 975 (1) (*e*); 1107 (1) (*e*); 1214 (3) (*e*); 1310 (2) (*e*); 1386 (4) (*e*); 2263 (7) (*k*, *e*); 2929 (5) (*q*, *p*, *o*, *e*); 2960 (1) (*q*, *e*).

5. 1,2-Dichloräthan $Cl \cdot H_3C \cdot CH_3 \cdot Cl$. Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 82·9° bis 83·0° (Lit. 84°). Pl. Nr. 1595, m. F., t = 14; Nr. 1600, o. F., t = 9; *Ugd* s.s., *Sp* s.st., n = 52.

$\Delta\nu$ = 125 (3) (*k*, +*f*, +*e*); 265 (2) (±*e*); 301 (7) (*k*, *i*, ±*e*); 410 (3) (*k*, ±*e*, *c*); 652 (9) (*k*, *i*, *f*, ±*e*, *c*); 675 (4) (*k*, *e*); 751 (12) (*k*, ±*e*, *c*); 875 (1) (*k*, *e*); 942 (2) (*k*, *e*); 1048 (2) (*k*, *f*, *e*); 1143 (1/2) (*k*, *e*); 1205 (2) (*k*, *i*, *e*); 1260 (2) (*k*, *e*); 1303 (4) (*k*, *e*); 1429 (4b) (*k*, *f*, *e*); 2871 (1) (*p*, *k*, *e*); 2956 (10) (*k*, *i*, *q*, *p*, *e*); 3001 (5) (*k*, *e*).

Ausser den in S.R.E. S. 306 zitierten Beobachtern sind uns noch Messungen von TRUMPY (loc. cit.) und H. C. CHENG (im Druck) bekannt. Die hier mitgeteilten Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit denen CHENGS überein und sind in den Einzelheiten denen der früheren Beobachter überlegen.

[1]) TRUMPY, B., Z. Physik **90** (1934) 133.

6. 1, 2-Dibromäthan $Br \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot Br$ (Fraenkel-Landau). Nach Beobachtungen von H. GOCKEL im hiesigen Institut. Kp. 96·8° (Lit. 98°). Aufnahme m. F. und o. F., $t=14$ bzw. 6; *Ugd* s., *Sp* s.st., $n=60$.

$\Delta\nu=90$ (2) (*e*); 190 (12) (+*k*, +*g*, ±*e*, *c*, +*b*, +*a*); 245 (1) (*e*); 358 (3) (*f*, ±*e*, *c*); 557 (8) (*k*, *i*, *g*, *f*, ±*e*, *c*); 589 (4) (*k*, ±*e*, *c*); 660 (15b) (*k*, *i*, ±*f*, ±*e*); 843 (0) (*k*, *e*, *c*); 904 (1) (*k*, *f*, *e*); 1057 (5) (*k*, *f*, *e*); 1108 (0) (*k*, *e*); 1178 (1/2) (*k*, *e*); 1255 (10) (*k*, *f*, *e*); 1421 (2) (*k*, *e*); 1440 (3) (*k*, *e*); 2864 (1) (*k*, *e*); 2954 (5) (*q*, *k*, *e*); 2969 (8) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 3013 (2) (*o*, *k*, *e*); 3041 (2) (*p*, *e*).

Wieder bringen die vorliegenden Beobachtungen mehr Einzelheiten, als die bisherigen (S.R.E., S. 308, sowie TRUMPY, loc. cit.) und stimmen gut überein mit den noch unveröffentlichten Messungen CHENGS. Die Linie $\Delta\nu=90$ ist, wenn von *Hge* erregt, nur auf unterexponierten Platten mit noch wenig verbreitertem blauen *Hg*-Triplett zu sehen.

7. 1, 2-Dijodäthan $J \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot J$. Aufnahme Nr. 1711, m. F., $t=20$, in alkoholischer Lösung, bei 17 maligem Wechsel. Es ergeben sich nur die zwei schwachen von *Hgc* erregten Linien $\Delta\nu=515$ (0), 584 (1).

8. 1, 2-Chlorbromäthan $Cl \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot Br$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation. Kp. 105·9° bis 106·8° (Lit. 107° bis 108°). Pl. Nr. 1598, m. F., $t=14$; Pl. Nr. 1599, o. F., $t=9$; *Ugd* s., *Sp* s.st.; $n=61$.

$\Delta\nu=205$ (1) (±*e*); 249 (10) (*k*, *i*, +*f*, ±*e*, *c*, +*a*); 386 (3) (*k*, *e*, *c*); 566 (9) (*k*, *i*, *g*, *f*, ±*e*, *c*, +*a*); 630 (8) (*k*, *i*, ±*e*, *c*); 666 (5) (*k*, *e*, *c*); 724 (14b) (*k*, *e*, *c*); 857 (1/2) (*k*, *e*); 919 (2) (*k*, *e*); 1019 (00) (*e*); 1052 (3) (*k*, *e*); 1130 (1/2) (*k*, *e*); 1178 (1/2) (*e*); 1200 (3) (*k*, *e*); 1256 (2) (*k*, *e*); 1283 (4) (*k*, *e*); 1345 (00) (*k*, *e*); 1425 (3b) (*k*, *e*); 2863 (1) (*k*, *e*); 2962 (10b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 3010 (2b) (*q*, *k*, *e*).

Fast völlige Übereinstimmung mit den Messungen Herrn CHENGS.

9. 1, 2-Chlorjodäthan $Cl \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot J$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Ausschütteln mit Bisulfitlösung, einmal nach der ersten, einmal nach der letzten Destillation. Kp. 138·5° bis 140·1° (Lit. 140°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1652, m. F., $t=12$, zweimaliger Wechsel; *Ugd* s., *Sp* s.st.; $n=25$.

$\Delta\nu=183$ (4) (±*e*, *c*); 229 (8) (+*f*, ±*e*, *c*); 365 (2) (±*e*, *c*); 510 (5) (*e*, *c*); 574 (10) (±*e*, *c*); 655 (2) (*e*); 703 (12b) (*e*); 820 (00) (*e*); 904 (00) (*e*); 1042 (3) (*e*); 1159 (4) (*f*, *e*); 1231 (0) (*e*); 1271 (4) (*e*); 1435 (1) (*e*); 2962 (00) (*e*).

10. *n*-Propylchlorid $Cl \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 46·3° bis 46·6° (Lit. 46°). Pl. Nr. 1773, m. F., $t=14$; Pl. Nr. 1774, o. F., $t=9$, *Ugd* s. bis m., *Sp* st., $n=54$.

$\Delta\nu=290$ (3) (±*e*); 364 (5) (±*e*, *c*); 422 (3) (*k*, ±*e*, *c*); 647 (8) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 722 (5) (*k*, *e*); 786 (4) (*k*, *e*, *c*); 851 (3) (*k*, *e*, *c*); 895 (2) (*k*, *e*); 1028 (4) (*k*, *e*); 1101 (3) (*k*, *e*); 1210 (1) (*k*, *e*); 1250 (1) (*k*, *e*); 1291 (1) (*k*, *e*); 1442 (5b) (*k*, *e*); 2735 (2) (*k*); 2870 (3) (*k*, *e*); 2909 (5) (*q*, *k*, *i*); 2934 (8) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2955 (8) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

Die bisherigen Messungen (S.R.E., S. 306) wurden nur ohne Filter durchgeführt; die Kontrollmessung mit Filter fehlte. Neu sind die Frequenzen 290 (3), 1210 (1), 1250 (1), 2735 (2), 2909 (5); nicht gefunden wurden 1339 (1) (falsche Zuordnung!), 2998 (0), 3019 (0).

11. Äthylenchlorhydrin $Cl \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 127·6° bis 127·8° (Lit. 128°).

Pl. Nr. 1586, m. F., $t=14$, *Ugd* s., *Sp* st.; Nr. 1576, o. F., $t=9$, *Ugd* s.st., *Sp* s.st., $n=49$.

$\Delta\nu=315$ (3) (*e*); 396 (3) (*e*, *c*); 469 (2) (*k*, *e*, *c*); 657 (9) (*k*, *g*, *f*, $\pm e$, *c*); 747 (4) (*k*, *e*, *c*); 793 (00?) (*e*); 848 (3) (*k*, *f*, *e*, *c*); 938 (3) (*k*, *e*); 1037 (4) (*k*, *e*); 1070 (3) (*e*); 1176 (1) (*k*, *e*); 1230 (2) (*k*, *e*); 1293 (1) (*k*, *e*); 1372 (0) (*k*, *e*); 1426 (3) (*k*, *e*); 1458 (4) (*k*, *e*); 2874 (5) (*k*, *e*); 2925 (2) (*q*, *k*); 2959 (10) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 3000 (7) (*q*, *o*, *k*, *e*).

Die bisherigen Beobachtungen von Howlett (S.R.E., S. 311) sind ganz unvollständig; er gibt nur 9 Raman-Linien an.

12. Äthylenbromhydrin $Br \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 147·7° bis 149·4° (Lit. 150°). Die Substanz ist schwach braungelb, aber lichtbeständig. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1618, mit starkem Filter, $t=21$; Pl. Nr. 1623, mit normalem Filter, $t=12$, Nr. 1624, o. F., $t=9$, *Ugd* s. bis m., *Sp* m. bis st.; $n=49$ (2).

$\Delta\nu=177$ (1/2) (*e*); 265 (2) (*e*); 347 (2) (*e*, *c*); 454 (3) (*k*, *f*, *e*, *c*); 567 (7) (*k*, *i*, *f*, $\pm e$, *c*, $+b$); 666 (4) (*k*, *e*, *c*); 824 (1) (*k*, *e*); 925 (2) (*k*, *e*); 996 (1) (*k*, *e*); 1158 (1) (*k*, *e*); 1212 (2) (*k*, *e*); 1280 (2) (*k*, *e*); 1356 (0) (*e*); 1425 (1/2) (*k*, *e*); 1458 (1/2) (*k*, *e*); 2868 (2) (*k*, *e*); 2913 (2) (*k*); 2926 (2) (*k*); 2961 (5) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 3009 (2) (*q*, *k*).

13. β-Aminoäthylalkohol $H_2N \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 170·8° bis 171° (Lit. 171°); $n_D^{20}=1{\cdot}4541$ (Lit. 1·4539). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1688, m. F., $t=14$, *Ugd* s., *Sp* m.; Pl. Nr. 1689, o. F., $t=9$, *Ugd* st., *Sp* st., $n=39$.

$\Delta\nu=480$ (1) (*k*, *e*); 509 (0) (*e*); 837 (1) (*k*, *e*); 868 (3) (*k*, *e*); 1031 (00) (*k*, *e*); 1077 (2b) (*k*, *e*); 1174 (0) (*k*, *e*); 1248 (1) (*k*, *e*); 1297 (2) (*k*, *e*); 1355 (1) (*k*, *e*); 1458 (5b) (*k*, *e*); 1591 (00?) (*k*, *e*); 2860 (10sb) (*k*, *e*); 2918 (8) (*q*, *k*, *e*); 2935 (8) (*q*, *k*, *e*); 3298 (4b) (*q*, *k*, *e*); 3350 (3) (*q*, *p*, *k*, *e*); 3462 (00?) (*q*, *k*).

14. Äthylencyanhydrin $NC \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{13}$ 106° bis 107·2°; Kp. 217·8° bis 220·7° (Lit. 220°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1587, m. F., $t=14$, *Ugd* m., *Sp* m.; Pl. Nr. 1588, o. F., *Ugd* s.st., *Sp* m., im blauen Teil wenig brauchbar, im violetten unterexponiert. $n=32$, Ergebnis wenig befriedigend.

$\Delta\nu=212$ (0) (*e*); 380 (2) (*e*, *c*); 455 (00) (*e*); 522 (1) (*k*, *e*, *c*); 828 (2) (*k*, *e*); 850 (3) (*k*, *e*, *c*); 1055 (3) (*k*, *f*, *e*); 1193 (0) (*e*); 1243 (1) (*k*, *e*); 1321 (1) (*e*); 1414 (2) (*k*, *e*); 1472 (1) (*k*, *e*); 2250 (5) (*k*, *e*); 2934 (10) (*q*, *o*, *k*, *e*); 2973 (2) (*q*, *e*); 2994 (0) (*q*).

15. Äthylendicyanid $NC \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot CN$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{18}$ 143·6° bis 144·4° (Lit. Kp.$_{20}$ 158° bis 160°); Fp. 45·8° (?) (Lit. 54·5°). Pl. Nr. 1702, m. F., $t=14$, $\vartheta=80°$, *Ugd* st., *Sp* m., Gelbfärbung der Substanz. $n=26$.

$\Delta\nu=182$ (1/2) ($\pm e$, $+a$); 232 (5) (*e*, *c*, $+b$); 347 (2) (*e*, *c*); 380 (2) (*e*, *c*, $+b$); 480 (1) (*e*, *c*); 504 (0) (*e*); 583 (1/2) (*e*); 806 (4) (*e*, *c*); 946 (1) (*e*); 1016 (2) (*e*); 1189 (1/2) (*e*); 1225 (0) (*e*); 1345 (1b) (*e*); 1423 (4b) (*e*); 2250 (7) (*f*, *e*); 2942 (3) (*e*); 2984 (1/2) (*e*).

Das Ergebnis ist mit dem von Dadieu (S.R.E., S. 320) erhaltenen identisch; die angestrebte Verbesserung in der Aufnahme gelang nicht.

16. Methoxyacetonitril $H_3C \cdot O \cdot CH_3 \cdot CN$. Hergestellt von A. Pongratz aus Chlormethyläther (Fraenkel-Landau) und Kupfercyanür. Destillation, hierauf Fraktionierung in der Kolonne. Kp. 118·1° (Lit. Kp.$_{757}$ 121·0° bis 121·9°). Bis-

herige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1581, m. F., $t=14$, Pl. Nr. 1582, o. F., $t=9$, *Ugd* s. bis m., *Sp* st.; $n=48$.

$\Delta\nu=242$ (3) (*e, c*); 352 (4) ($\pm e, c$); 404 (1) (*k, e, c*); 533 ($^1/_2$) (*e*); 586 (1) (*k, e, c*); 882 (4) (*k, e*); 914 (4) (*k, e*); 955 ($^1/_2$) (*k, e*); 1112 (2) (*k, e*); 1185 (0) (*k, e*); 1285 (1) (*k, e*); 1363 ($^1/_2$) (*k, e*); 1435 (5) (*k, e*); 1455 (5) (*k, e*); 2243 (5b) (*k, i, e*); 2832 (7) (*q, k, e*); 2872 (2) (*o, k*); 2914 (6) (*q, k*); 2933 (6) (*q, k, e*); 2980 (4) (*q, k, e*); 3009 (4) (*q, o, k, e*).

17. Monochlordimethyläther $Cl \cdot H_2C \cdot O \cdot CH_3$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation in der Kolonne. Kp. $_{750}$ 57·7° (Lit. 59·1° bis 59·3°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1573, m. F., $t=14$, Pl. Nr. 1574, o. F., $t=9$, *Ugd* s. bis m., *Sp* s.st.; $n=47$.

$\Delta\nu=166$ (2) ($\pm e, c$); 350 (9) (*k, i, f*, $\pm e, c$); 450 (6) (*k, f, e, c*); 640 (12sb) (*k, i, e, c*); 918 (6) (*k, e*); 987 (0) (*e*); 1113 ($^1/_2$) (*k, e*); 1278 (0) (*k, e*); 1314 ($^1/_2$) (*k, e*); 1455 (5b) (*k, e*); 2765 (00) (*q, k*); 2834 (6) (*q, k, e*); 2902 (6b) (*q, k, e*); 2937 (5) (*q, k*); 2958 (7) (*q, k, i, e*); 3014 (6b) (*q, k, e*).

18. symm. Tetrachloräthan $Cl_2HC \cdot CH \cdot Cl_2$ (Kahlbaum). Dreimalige Destillation. Kp. 146° bis 146·2° (Lit. 146°). Pl. Nr. 1768, m. F., Spalt 0·06, $t=14$, *Ugd* s.s., *Sp* s.st.; Pl. Nr. 1770, o. F., Spalt 0·04, $t=20$, *Ugd* st., *Sp* s.st.; $n=66$.

$\Delta\nu=89$ (10b) ($\pm k, e$); 178 (7) ($+k, \pm e, c$); 224 (2) (*k, e*); 239 (7) ($\pm k, i, \pm e, c$); 290 (8) ($\pm k, i, \pm e$); 324 (1) (*e*); 354 (8, doppelt) ($\pm k, \pm e, c$); 400 (3) (*k*, $\pm e, c$); 544 (6) (*k, i, e, c*); 647 (11) (*k, i, f*, $\pm e, c$); 758 (5) (*k, f, e, c*); 795 (12) (*k, i, f, e, c*); 1017 (3) (*k, e*); 1214 (4) (*k, e*); 1242 (1) (*k, e*); 1276 ($^1/_2$) (*k, e*); 1303 ($^1/_2$) (*k, e*); 2982 (8b) (*q, p, k, i, e*).

Gegenüber den bisherigen Beobachtungen (Pringsheim-Rosen, Dadieu-Kohlrausch, Cleeton-Dufford (S.R.E., S. 306), Thatte-Shahane[1]), Mesnage[2]), Trumpy (loc. cit.)) weisen die vorliegenden Ergebnisse wesentlich mehr Einzelheiten auf und stimmen am besten noch mit den Resultaten von Mesnage überein.

19. Mesodichlordibromäthan $\frac{Cl}{Br}\!>\!HC \cdot CH\!<\!\frac{Cl}{Br}$ Herstellung von A. Pongratz aus symmetrischem Dichloräthylen (Fraenkel-Landau) durch Addition von Brom unter Kühlung und im Lichte der Quecksilberlampe; Schütteln mit Bisulfitlösung und Trocknen mit Chlorcalcium. Hierauf dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{15}$ 78·6° bis 79·6°; Kp.$_{11}$ 71·6° (Lit. Kp.$_{14}$ 78° bis 79°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 849, m. F., $t=2^3/_4$. Hierauf Trübung der Substanz. *Ugd* s., *Sp* s., Unterexposition. $n=26$.

$\Delta\nu=160$ (1) (*e*); 187 (1) (*e*); 210 ($^1/_2$) (*e*); 228 (2) (*e*); 248 (3) ($\pm e, c$); 287 (4) ($\pm e$); 331 (1) (*e, c*); 485 (1b) (*e*); 539 (1b) (*e*); 598 (1b) (*e*); 633 (1b) (*e*); 690 (1) (*e*); 725 (4b) (*f, e*); 772 (2b) (*e*); 928 (0) (*e*); 1028 (0) (*e*); 1198 (0) (*e*); 1225 (0) (*e*); 2930 (00) (*e*?); 2988 (1) (*e*); 3085 (0) (*e*?).

---

[1]) Thatte, V. N. und Shahane, S. M., Indian J. Physics **6** (1931) 155.

[2]) Mesnage, P. L., J. Physique **2** (1931) 403.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung XLIV. RAMAN-Effekt und freie Drehbarkeit. III.

Von

K. W. F. Kohlrausch und **W. Stockmair.**

(Aus dem physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 35.)

Aus dem Vergleich der RAMAN-Spektren von $H_2C:CH\cdot X$ (dreigliedrige Kette) und $H_2C:CH\cdot CH_2\cdot X$ (viergliedrige Kette) wird der Schluss gezogen, dass auch die Allylderivate, ebenso wie die 1,2-disubstituierten Äthane, im flüssigen Zustand in zwei verschiedenen Molekülformen auftreten. Die weitgehende Analogie mit dem spektralen Übergang von $H_3C\cdot CH_2\cdot X$ nach $H_3C\cdot H_2C\cdot CH_2\cdot X$ legt die Annahme nahe, dass es sich auch hier um die ebene cis- und trans-Form handelt. Dagegen scheint Butadiën $H_2C:CH\cdot HC:CH_2$ nur in trans-Form zu existieren.

Im Anschluss an die in der vorangehenden Mitteilung XLIII durchgeführte Diskussion der Schwingungsspektren von viergliedrigen Molekülketten der Form $X\cdot H_2C\cdot CH_2\cdot Y$ untersuchen wir im folgenden die Spektren der Allylderivate $H_2C:CH\cdot CH_2\cdot X$. Auch dies sind Moleküle mit viergliedriger Kette, bei denen die Drehbarkeit um die mittlere $C-C$-Bindung verschiedene Raumformen bewirken könnte. Zur Sicherung der experimentellen Grundlagen haben wir die RAMAN-Spektren neuerlich mit grosser Sorgfalt aufgenommen; die an 10 Substanzen gewonnenen Ergebnisse sind im Anhang zusammengestellt. Neu beobachtet wurde an Vinylbromid, Allylamin, α-Butylen und am fünfgliedrigen 1,4-Butenol.

In Fig. 1 geben wir zunächst einen Überblick über das Verhalten der Allylgruppe $H_2C:CH\cdot CH_2-$ im RAMAN-Effekt. Die Spektren Nr. 1 (1,5-Hexadien oder Diallyl), Nr. 2 (1-Penten), Nr. 3 (1-Hexen), Nr. 4 (1,4-Pentadien) sind der Arbeit von PIAUX[1]) entnommen. Die restlichen Spektren findet man im Anhang. In der unteren Abteilung der Figur sind unter Spektrum Nr. 7 bis 11 die Allylderivate mit vier Kettengliedern zusammengestellt. Man wird kaum fehlgehen, wenn man, wie üblich, die lagenkonstanten Linien der allen Molekülen gemeinsamen Allylgruppe zuordnet. Dazu gehören zunächst, wie ja

[1]) PIAUX, L., Thèses. Paris 1935.

schon bekannt (S.R.E., § 59), die CH-Valenzfrequenzen $\nu\,(CH) = 3010$, 3080 und die CH-Deformationsfrequenzen $\delta\,(CH) \simeq 1200$, 1300, 1400; ferner die $C:C$-Frequenz $\omega_1 \simeq 1640$ und zwei weitere Kettenfrequenzen $\omega_4 \simeq 940$ und $\omega_3 \simeq 400$. Die Bezeichnung ω_1, ω_4, ω_3 soll andeuten, dass es sich unserer Meinung nach um jene Schwingungstypen handelt, die in Fig. 3 der vorangehenden Mitteilung für die symmetrische 4-Gliederkette schematisch eingezeichnet und gleichartig benannt wurden; danach würden bei ω_1 und ω_3 die Aussenfedern im Gleichtakt, bei ω_4 im Gegentakt schwingen. Abgesehen

Fig. 1. Die Allylgruppe $H_2C:CH \cdot CH_2$—.

von der zur Doppelbindung gehörigen Frequenz ω_1 wäre also ebenso wie in den Molekülen der Mitteilung XLIII die obere Grenze der Kettenfrequenzen bei etwa 1100 anzunehmen.

Das Verständnis zum mindesten für das allgemeine Verhalten dieser Kettenspektren wird erleichtert durch den Vergleich mit den Eigenschaften schon analysierter Spektren. In Fig. 2 ist in Nr. 1 und 2 bzw. Nr. 5 und 6 der spektrale Übergang von der dreigliedrigen zur viergliedrigen Kette eingezeichnet, wie er aus den Darlegungen der vorangehenden Mitteilung für Moleküle ohne Doppelbindung gilt.

Die unsymmetrische Valenzschwingung ω_1 des Dreimassensystems, bei der die beiden benachbarten Bindungen gegenphasig beansprucht werden, spaltet dabei in die Schwingungen ω_1 und ω_1' von cis- und trans-Form des Verersystems auf; auch bei ihnen werden zwar die endständigen Bindungen gleichphasig, die Nachbarbindungen (vgl. Mitteilung XLIII, Fig. 3) aber gegenphasig beansprucht. Ebenso spalten die zu gleichphasiger Beanspruchung gehörigen Valenz- (ω_2)

Fig. 2. Spektrale Übergänge.

und Deformationsfrequenzen (ω_3) des Dreimassensystems auf in die analogen Frequenzen ω_2 bzw. ω_2' und ω_3 bzw. ω_3' der cis- und trans-Form. Überdies kommen im Verersystem die Frequenzen ω_4 und ω_5, deren Schwingungsformen kein Analogon beim Dreiersystem haben, neu hinzu.

Nun ergibt aber der Vergleich zwischen den Spektren von $H_2C:CH\cdot X$ (dreigliedrige Ketten mit endständiger Doppelbindung, vgl. Nr. 3 und 7) und von $H_2C:CH\cdot CH_2\cdot X$ (viergliedrige Ketten mit endständiger Doppelbindung, vgl. Nr. 4 und 8) einen ganz analogen Übergang. Auch hier scheint sich sowohl ω_3 als ω_2 des Dreimassen-

systems aufzuspalten; die für die Doppelbindung charakteristische Frequenz ω_1 bleibt allerdings einfach, jedoch ist eine Aufspaltung kaum zu erwarten: Denn wenn ihr Wert selbst beim Übergang von Vinylchlorid (Nr. 3) nach Vinylbromid (Nr. 7) sich nur um 10 cm^{-1} ändert, wird zwischen der cis- und trans-Form von $H_2C:CH \cdot CH_2 \cdot X$ kaum ein Wertunterschied beobachtbar sein. Wenn eine ähnliche Unempfindlichkeit auch für die Frequenz ω_4 besteht — und dies ist, beurteilt nach der zugehörigen Schwingungsform, nicht unwahrscheinlich —, dann liegt ω_4 (vgl. Fig. 1) trotz verschiedener Substituenten X stets nahe an derselben Stelle und erleidet in cis- und trans-Form eine so geringe Aufspaltung, dass nur eine Linienverbreiterung beobachtet wird.

Zusammengefasst ergibt sich also: Die Linienzahl im Gebiet der Kettenfrequenzen (einschliesslich der $C:C$-Linie ω_1) vermehrt sich beim Übergang von der dreigliedrigen Kette $H_2C:CH \cdot X$ zur viergliedrigen Kette $H_2C:CH \cdot CH_2 \cdot X$ von drei auf mindestens sieben, wenn die unaufgespaltene ω_1-Linie doppelt gezählt wird; die Zahl der Valenzfrequenzen vermehrt sich dabei von zwei auf fünf. Läge die viergliedrige Kette nur in einer Molekülform vor, so könnte sich die Zahl der Valenzfrequenzen nur von zwei auf drei vermehren. Dieser Umstand, sowie die weitgehende Analogie mit dem spektralen Übergang von $H_3C \cdot CH_2 \cdot X$ nach $H_3C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$, für welch letztere Substanzen das Auftreten in cis-und trans-Form in der vorangehenden Mitteilung nachgewiesen wurde, legt die Auslegung nahe, dass auch bei den Allylderivaten diese beiden ebenen Formen nebeneinander ausgebildet sind.

Anders scheint dies im Falle des Butadiën zu sein; der Übergang von Propan Nr. 9 zum Butan Nr. 10 und weiter zum Butylen Nr. 11 entspricht noch ganz der Vorstellung vom Vorhandensein zweier Molekülformen. Beim weiteren Übergang zum Butadiën tritt jedoch eine so wesentliche Vereinfachung des Spektrums auf, dass auf das Vorhandensein von nur einer Molekülform geschlossen werden muss. Die cis-Form kann es nicht sein, denn bei einem System mit zwei konjugierten Doppelbindungen sollten sowohl ω_1 als ω_4 Frequenzen im Gebiete der Doppelbindung sein. Da nur eine gefunden wird, muss ω_4 Raman-inaktiv sein, d. h., es muss sich um die trans-Form handeln; dementsprechend werden auch nur drei Kettenfrequenzen gefunden: $\omega_1 = 1634$, $\omega_2 = 900$, $\omega_3 = 510$ entsprechend den totalsymmetrischen Schwingungsformen.

Wir sind uns dessen bewusst, dass die Beweiskraft der in der vorliegenden Mitteilung gezogenen Schlüsse merklich geringer ist als dies bei der Deutung der Spektren substituierter Äthane der Fall war. Immerhin dürfte gezeigt sein, dass die dort wohl begründete Betrachtungsweise auch bei der Übertragung auf die Deutung der Spektren von Allylderivaten nicht auf Widersprüche stösst. In dieser Vergrösserung des Anwendungsbereiches der grundlegenden Annahme über die Koexistenz der ebenen cis- und trans-Formen bei Molekülen mit freier Drehbarkeit erblicken wir eine weitere qualitative Stütze für ihre Richtigkeit.

Anhang.

1. Vinylchlorid $H_2C:CH \cdot Cl$. Hergestellt durch Zersetzen von 1,2-Dichloräthan mit *KOH*. Kp. −15° bis −14° (Lit. −18° bis −15°). Die Substanz ist schwach fluorescent. Pl. Nr. 1683, m. F., $t=20$, *Ugd* m., *Sp* st.; $n=15$.

$\Delta\nu = 396$ (4) (*e, c*); 620 (00) (*e, c*); 703 (3) (*e*); 908 (00) (*e*); 1024 (1/2) (*e*); 1091 (0) (*e*); 1242 (0) (*e*); 1271 (3) (*e*); 1292 (0) (*e*); 1360 (4) (*e*); 1601 (5) (*f, e*); 3027 (0) (*e*); 3078 (00) (*e*).

Die Übereinstimmung mit den Angaben früherer Beobachter (Pestemer, West-Farnsworth, S.R.E., S. 324) hinsichtlich der starken Linien ist gut; nur 1271 und 1360 werden von West-Farnsworth merkwürdigerweise nicht angegeben. Von den schwachen Linien wurden 620 und 908 in allen drei Aufnahmen gefunden, 1091 nur von Pestemer.

2. Vinylbromid $H_2C:CH \cdot Br$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation. Kp. 15·9° bis 16·5° (Lit. 16°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. 1691, m. F., Spalt 0·09, $t=6$; Pl. 1692, m. F., Spalt 0·06, $t=15$; *Ugd* s.s., *Sp* st. Bei der zweiten Aufnahme einmaliger Wechsel wegen Bildung eines leichten weissen Niederschlages an den Rohrwänden. $n=14$.

$\Delta\nu = 344$ (8) (*f*, ±*e*, *c*); 497 (00?) (*e*); 598 (7) (*e, c*); 896 (1/2) (*e*); 995 (1b) (*e*); 1166 (0?) (*e*); 1245 (4) (*e*); 1362 (4) (*f, e*); 1593 (4) (*e*); 3014 (1) (*e*).

3. Allylamin $H_2C:CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 53·2° bis 53·4° (Lit. 52·6°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1496, m. F., $t=14$; Pl. Nr. 1497, o. F., $t=9^1/_2$; *Ugd* s. bis m., *Sp* s.st.; $n=55$.

$\Delta\nu = 165$ (2) (*e*); 296 (3) (*e*); 341 (3) (*e, c*); 441 (3b) (±*e*, *c*); 558 (2) (*e*); 639 (2) (*e*); 806 (1/2) (*k, e*); 864 (2) (*k, e*); 889 (2) (*k, e*); 920 (4) (*k, e*); 994 (2) (*k, e*); 1048 (3b) (*k, e*); 1229 (4) (*e*); 1287 (7) (*k, i, f, e*); 1413 (6) (*k, e*); 1450 (3) (*k, e*); 1636 (12) (*k, f, e*); 2836 (7b) (*k, e*); 2915 (10b) (*q, p, k, e*); 2980 (6) (*k, e*); 3002 (15) (*q, p, k, e*); 3076 (5) (*q, p, o, k, i*); 3316 (6sb) (*q, p, o, k, i*).

4. Allylalkohol $H_2C:CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Untersucht wurden zwei Präparate, die beide je dreimal in der Kolonne destilliert wurden. Merck: Kp. 96·6° (Lit. 96·9°). Pl. 1516, m. F., $t=14$; Pl. 1517, o. F., $t=8$; Fraenkel-Landau: Kp. 96·8° bis 96·9°; Pl. Nr. 1535, m. F., $t=16$; Pl. Nr. 1536, o. F., $t=9$. Das Mercksche Präparat gab stärkeren Untergrund; in beiden Fällen ergaben sich kräftige identische Streuspektren mit $n=57$.

$\Delta\nu$ = 206 (1) (*e*); 290 (1) (± *e*); 440 (3b) (*f, e, c*); 553 (2) (*e, c*); 600 (1) (*k, e, c*); 632 (0) (*k, e*); 885 (3) (*k, e*); 910 (3) (*k, e*); 991 (3b) (*k, e*); 1025 (3b) (*k, e*); 1106 (0) (*k, e*); 1230 (4) (*k, e*); 1285 (7) (*k, i, e*); 1406 (4b) (*k, i, f, e*); 1453 (4) (*k, e*); 1644 (10) (*k, g, f, e*); 2867 (5sb) (*k*); 2920 (5sb) (*q, p, k, e*); 2987 (6) (*q, k, e*); 3011 (10) (*q, k, i, e*); 3087 (5) (*q, p, o, k, i*).

Durch die Aufnahmen sowohl mit als ohne Filter wurden gegenüber den bisherigen Beobachtungen (Venkateswaran-Karl, Ganesan-Venkateswaran, Dadieu-Kohlrausch, S.R.E., S. 323), die nur mit ungefiltertem Licht ausgeführt wurden, einige Verbesserungen erzielt.

5. α-Butylen $H_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. Herstellung aus *n*-Butyljodid und alkoholischer Kalilauge (Grabowsky, Saizew, A. 179, 330). Viermalige Destillation. Kp. −6·1° bis −5·5° (Lit. −5°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1593, m. F., $t = 14$; Pl. Nr. 1594, o. F., $t = 9$; *Ugd* s. bis m., *Sp* st.; $n = 58$.

$\Delta\nu$ = 237 (0) (*e*); 282 (1/2) (*e*); 320 (0) (*e*); 437 (2) (*e, c*); 533 (0) (*e, c*); 623 (1/2) (*k, e, c*); 850 (4) (*k, f, e, c*); 908 (2) (*k, e*); 972 (1) (*e*); 1019 (2) (*k, e*); 1068 (1) (*k, e*); 1166 (0) (*k, e*); 1257 (2) (*k, e*); 1293 (5) (*k, e*); 1376 (0) (*k, e*); 1416 (3) (*k, e*); 1450 (2) (*k, e*); 1636 (7) (*k, g, f, e*); 2729 (1) (*k*); 2850 (4) (*k*); 2872 (4) (*k, e*); 2898 (7) (*q, k, e*); 2936 (7) (*q, k, i, e*); 2968 (4) (*q, k*); 2998 (7) (*q, p, k, e*); 3074 (4) (*q, p, k, i*).

6. Allylcyanid $H_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot CN$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation. Kp. 117·8° bis 118·2° (Lit. 119°). Pl. Nr. 1492, m. F., $t = 14$; Pl. Nr. 1493, o. F., $t = 6$; *Ugd* m., *Sp* sst.; $n = 57$.

$\Delta\nu$ = 174 (6) (± *e, c*); 205 (4) (± *e*); 359 (5) (*g*, ± *e, c*); 404 (5) (*k, e, c*); 555 (2) (*k, e*); 625 (1) (*f, e*); 864 (5) (*k, g, e*); 900 (1) (*k, e*); 938 (3) (*k, e*); 1108 (0) (*k, e*); 1221 (4) (*k, e*); 1299 (7) (*k, i, e*); 1321 (4) (*k, e*); 1410 (7) (*k, e*); 1642 (9) (*k, e*); 2245 (*m, k, i, e*); 2668 (2) (*k*); 2814 (1/2) (*k*); 2919 (12) (*q, p, k*); 2989 (8) (*q, k, e*); 3030 (8) (*q, k, e*); 3092 (3) (*q, p, k, i, e*).

Hemptinne-Wouters[1]) fanden das folgende, offenbar unvollständige Spektrum:

$\Delta\nu$ = 170 (s.), 193 (s.), 374 (s.), 430 (s.), 867 (m.st.), 884 (s.), 990 (s.), 1224 (st.), 1300 (m.st.), 1334 (m.st.), 1407 (s.), 1649 (s.st.), 2259 (m.st.), 2921 (s.), 3024 (s.).

7. Diallylsulfid $(H_2C{:}CH\cdot CH_2)_2S$. Hergestellt aus $NaSH$ und Allylbromid. Nach Destillation und Trocknung mit Na_2SO_4 war der Kochpunkt Kp. 146·5° bis 147·2° (Lit.$_{758}$ 138·6°). Pl. Nr. 1680, m. F., $t = 20$; Pl. Nr. 1684, o. F., $t = 9$; *Ugd* s., *Sp* st.; $n = 55$.

$\Delta\nu$ = 235 (1) (*e*); 320 (1/2) (*e, c*); 409 (4b) (± *e, c*); 580 (4b) (*k, f, e, c*); 593 (1) (*e*); 731 (6) (*k, e, c*); 752 (6) (*k, e, c*); 920 (3b) (*k, e*); 1201 (4b) (*k, e*); 1230 (4) (*k, e*); 1293 (5) (*k, i, e*); 1398 (5) (*k, i, e, c*); 1433 (1) (*k, e*); 1632 (10) (*k, f, e*); 2752 (1/2) (*p, k*); 2843 (1/2 b) (*k*); 2908 (9b) (*q, k, e*); 2943 (5) (*q, k*); 2972 (3) (*q, k, e*); 3004 (10) (*q, k, i, e*); 3078 (4) (*q, p, k, i*).

Diese Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit denen der bisherigen Beobachter überein: Thatte-Ganesan (S.R.E., S. 323, dieselben[2]), Venkateswaran[3])).

---

[1]) de Hemptinne, M. und Wouters, J., Ann. Soc. Sci. Bruxelles (B) **53** (1933) 215. [2]) Thatte, V. N. und Ganesan, A. S., Philos. Mag. **15** (1933) 51. [3]) Venkateswaran, S., Indian J. Physics **6** (1931) 51. Philos. Mag. **15** (1933) 263.

8. Allylchlorid $H_2C:CH \cdot CH_2 \cdot Cl$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 44·6° bis 44·7° (Lit. 45°). Wegen Verfärbung wurde bei Aufnahme o. F. achtmal gewechselt. Pl. Nr. 1473, m. F., $t=14$; Pl. Nr. 1475, o. F., $t=5$; *Ugd* s. bis m., *Sp* st.; $n=55$.

$\Delta\nu = 295$ (3) ($f, \pm e$); 395 (1) (e); 411 (4b) (k, e, c); 589 (6) ($k, f, \pm e, c$); 733 (10) ($k, g, f, \pm e, c$); 936 (2b) (k, e); 1098 (1/2) (k, e); 1200 (4) (k, f, e); 1257 (3) (k, e); 1294 (5) (k, i, e); 1413 (5) (k, f, e); 1448 (00) (k, e); 1641 (8) (k, f, e); 2876 (1) (p, k, e); 2958 (8) (q, k, i, e); 2991 (4) (q, k, e); 3020 (4) (q, k, e); 3087 (3) (p, o, k).

Gegenüber den bisherigen Beobachtungen (S.R.E., S. 324 sowie Harkins-Haun[1]) wurden infolge Beobachtung mit und ohne Filter einige Verbesserungen erzielt.

9. Allylbromid $H_2C:CH \cdot CH_2 \cdot Br$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 69·4° bis 69·6° (Lit. 70° bis 71°). Wegen Braunfärbung wurde bei der Aufnahme o. F. zehnmal gewechselt. Pl. Nr. 1469, m. F., $t=14$; Pl. Nr. 1472, o. F., $t=5^1/_2$; *Ugd* s., *Sp* s.st.; $n=70$.

$\Delta\nu = 253$ (7) ($k, \pm f, \pm e, c, +a$); 393 (8) ($k, i, g, \pm f, \pm e, c, +b$); 533 (10b) ($k, i, f, \pm e, c, +b$); 689 (12b) ($k, i, g, f, \pm e$); 820 (00) ($k, e$); 935 (4b) ($k, i, f, e$); 986 (00) ($k, e$); 1064 (0) ($e$); 1190 (7) ($k, e$); 1207 (2) ($k, e$); 1294 (6) ($k, i, e$); 1406 (6) ($k, i, e$); 1440 (1/2) ($k, e$); 1634 (10) ($k, g, f, e$); 2871 (1/2) ($k, e$); 2962 (2b) ($q, k, i, e$); 3011 (7) ($q, k, e$); 3087 (4) ($q, p, o, k, i$).

Kleine Verbesserungen gegenüber den bisherigen Beobachtungen (S.R.E., S. 324 und Harkins-Bowers[2])).

10. 1, 4-Butenol $H_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Darstellung nach Juvala (Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1930, II, 1991): einmal aus Allylbromid, *Mg* und Formaldehyd. Kp. 112·7° bis 114·1° (Lit. 113° bis 114°). Pl. Nr. 1625, m. F., $t=14$; Pl. Nr. 1630, m. F., $t=36$; Pl. Nr. 1626, o. F., $t=9$; *Ugd* s., *Sp* m.; das zweite Mal aus Allylchlorid, *Mg* und Trioxymethylen. Kp. 112·7° bis 113·4°, $n_D^{20}=1·4183$ (Lit. $n_D^{20}=1·4198$). Pl. Nr. 1736, m. F., $t=14$; *Ugd* m., *Sp* st.; Pl. Nr. 1737, o. F., $t=13$; *Ugd* s.st., *Sp* s.st.; $n=46$ (2). Beide Präparate gaben das gleiche Spektrum. Bisherige Beobachtungen: keine.

$\Delta\nu = 409$ (4b) (e, c); 629 (2) (k, e, c); 842 (3) (k, f, e, c); 916 (4) (k, e); 1015 (3) (k, e); 1038 (3) (k, e); 1234 (2b) (k, e); 1292 (7b) (k, e); 1416 (5) (k, e); 1442 (2) (k, e); 1480 (3) (k, e); 1641 (10) (k, g, f, e); 2907 (12sb) (q, p, k, e); 2985 (2) (q); 3006 (8b) (q, o, k, e); 3079 (10b) (q, p, k, e); 3180 (3) (q, o, k).

---

[1]) Harkins, W. D. und Haun, R. R., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3920.

[2]) Harkins, W. D. und Bowers, H. E., Physic. Rev. **38** (1931) 1845.

Über den Mechanismus von Polymerisationsreaktionen. I.

Von

H. Dostal und **H. Mark.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 35.)

In der vorliegenden Arbeit werden eine Reihe von Formeln entwickelt, welche für die Kinetik von Polymerisationsreaktionen in Betracht kommen. Diese Reaktionen können als Kettenreaktionen aufgefasst werden, bei denen die Reaktionsketten das entstehende Makromolekül bilden. Massgebend für den Verlauf kann das Verhältnis von Keimbildungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit angesprochen werden. Unter Zugrundelegung bestimmter Annahmen über diese Verhältnisse werden in Form von Tabellen und Kurven die Polymerisationsvorgänge als Funktion der Zeit wiedergegeben.

1. Einleitung.

Nachdem schon seit vielen Jahren die Polymerisations- und Kondensationsreaktionen in der organischen Chemie im Hinblick auf die bei ihnen entstehenden Produkte eingehend untersucht worden sind, ist in der letzten Zeit die Untersuchung der synthetischen Hochpolymeren dadurch besonders in Fluss gekommen, dass man sie als Substanzen von mehr oder weniger überblickbarer Konstitution den natürlichen Hochpolymeren an die Seite stellen konnte. Während in der älteren Entwicklung die besonders bedeutsamen Fortschritte etwa mit den Namen Anschütz, Auwers, Harries, Willstätter, Ostromysslenski[1]) in Verbindung gebracht werden können, haben sich in der letzten Zeit vor allen anderen H. Staudinger[2]) und W. Carothers[3]) mit einer grösseren Zahl von Mitarbeitern mit der systematischen Bearbeitung dieses Gebietes beschäftigt.

Die bekannten und weit ausgreifenden Untersuchungen von Staudinger über künstliche Hochpolymere gehen etwa auf das Jahr 1920 zurück und haben eine überaus grosse Zahl wichtiger Verbindungen von hohem theoretischen Interesse zutage gefördert,

---

[1]) Anschütz, Auwers, Harries, Willstätter, Ostromysslenski, z. B. Liebigs Ann. Chem. **273** (1891) 101. Ber. dtsch. chem. Ges. **24** (1891) 1935; **35** (1902) 1186; **38** (1905) 1979. [2]) Vgl. besonders das Buch über Hochmolekulare Verbindungen. Berlin: Springer 1932, sowie eine grosse Zahl von Originalarbeiten. [3]) Carothers, W., z. B. J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2548; **52** (1930) 4110; **53** (1931) 4203; **54** (1932) 314, 711, 4071, 4110, 5023.

aus deren charakteristischen Eigenschaften von STAUDINGER viele bedeutsame Schlüsse auf die Konstitution der natürlichen Hochpolymeren gezogen worden sind[1]). Im Laufe der letzten Jahre hat W. CAROTHERS mit seinen Mitarbeitern im Laboratorium der Du-Pont-Company zahlreiche Polymerisationsreaktionen, darunter besonders die von Acetylenderivaten studiert und ebenfalls eine Reihe sehr interessanter Ergebnisse zutage gefördert. Es ist daher wohl berechtigt zu behaupten, dass die bei den Polymerisationsreaktionen entstehenden synthetischen Produkte im Hinblick auf ihre Struktur und Eigenschaften bereits recht eingehend untersucht worden sind. Weniger Wert jedoch wurde bisher auf die Kinetik der Reaktionen selbst gelegt, wenn auch natürlich in den erwähnten Untersuchungen verschiedentliche Angaben darüber zu finden sind, wie die Polymerisationsgeschwindigkeit von den einzelnen experimentellen Faktoren (Konzentration, Druck, Temperatur, Katalysator oder Antikatalysator usw.) abhängt.

In dieser Richtung bleibt daher sowohl für die experimentelle als auch für die theoretische Erforschung des Gesamtgebietes der synthetischen Hochpolymeren noch ein Feld der Tätigkeit übrig und man wird einerseits eingehendere kinetische Untersuchungen über den Mechanismus typischer Polymerisationsreaktionen wünschen, andererseits eine etwas in die Tiefe gehende Analyse der bei solchen Reaktionen sich ergebenden theoretischen Möglichkeiten in Angriff nehmen. Beide Richtungen sind seit etwa 2 Jahren am hiesigen Institut gepflegt worden und die vorliegende I. Mitteilung soll zunächst eine kurze Diskussion der für Polymerisationsreaktionen hauptsächlich in Betracht kommenden Mechanismen enthalten.

Bei der Behandlung dieser Frage ist man in der Lage, an einige Arbeiten von W. CHALMERS[2]) anzuknüpfen, der vor kurzem für einige besondere Fälle kinetische Formeln zur Wiedergabe von Polymerisationsreaktionen entwickelt und sie auch, soweit es auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials möglich war, mit der Erfahrung verglichen hat. In der Einleitung zu dieser Arbeit sind die grundlegenden Elementarprozesse besprochen und im Anschluss

[1]) Vgl. besonders STAUDINGER, Buch. [2]) CHALMERS, W., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 912; Can. Journ. Res. **7** (1932) 113, 472. Ferner auch TAYLOR und STARKWEATHER, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4708. TAYLOR und VERNON, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2537. JEU und ALYEA, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 575. Vgl. auch SEMENOFF, N., Chemical Kinetics. Oxford 1935.

daran wird die Entstehung kettenförmiger Moleküle durch schrittweise Reaktion behandelt.

Um von vornherein möglichst allgemeine und anpassungsfähige Beziehungen zur Verfügung zu haben, wird es sich als zweckmässig erweisen, die Polymerisation zu einem kettenförmigen Molekül in einen Keimbildungsvorgang und einen daran anschliessenden Wachstumsprozess zu zerlegen und für die Bildung der „Keime“ verschiedene Fälle in Betracht zu ziehen. Ob die Keime angeregte Moleküle, Atome oder Radikale darstellen, wollen wir vorläufig noch offen lassen. Bei der Polymerisation von Äthylen-, Acetylen- oder Butadienderivaten ist ja schon von verschiedenen Autoren die Meinung ausgesprochen worden, dass zunächst etwa nach der Gleichung

$$2\,XCH = CH_2 = \cdot\cdot XHC-CH_2-CXH-CH_2\cdot\cdot$$

dimere Doppelradikale entstehen, die dann mit dem im Überschuss vorhandenen Monomeren mit erheblich grösserer Geschwindigkeit weiterreagieren. Bei Photopolymerisation oder bei katalysierten Polymerisations- bzw. Kondensationsreaktionen wird man im allgemeinen auch daran denken müssen, dass durch die Absorption eines Lichtquantes oder durch Anlagerung einer aktivierend wirkenden Gruppe (O_2, Na usw.) besonders reaktionsfähige Aggregate entstehen, welche dann zu einer Kettenbildung führen.

Im allgemeinen wollen wir im folgenden immer zwischen der Bildung des Keimes und der „Wachstumsreaktion“ unterscheiden und es wird gerade die Aufgabe der mathematischen Analyse sein, formelmässig zum Ausdruck zu bringen, wie sich das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten — Keimbildung und Wachstum — auf das Gesamtergebnis der Reaktion auswirkt. Für die Keimbildungsgeschwindigkeit wollen wir der Allgemeinheit halber sowohl den monomolekularen als auch den bimolekularen Fall ins Auge fassen und unter beiden Voraussetzungen die Formeln für die Polymerisationsreaktionen entwickeln. Dabei wird man an monomolekulare Keimbildung zu denken haben, wenn die Keime durch Lichtabsorption oder durch Einwirkung irgendeiner in genügender Menge vorhandenen katalytisch wirksamen Substanz gebildet werden, während die normale thermische Polymerisation wohl im allgemeinen mit einer bimolekularen Keimbildung anzusetzen sein wird. Für die in dieser Abhandlung ausgeführten Berechnungen wollen wir also die folgenden Voraussetzungen wählen:

a) Monomolekulare Keimbildung.

Das monomere Ausgangsmolekül H, das eine gesättigte chemische Verbindung vorstellt, wandelt sich durch den monomolekularen Anregungsprozess (I)

$$H + x = H_1 \tag{I}$$

in den reaktionsfähigen aber immer noch monomeren Polymerisationskeim H_1 um. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses (I) wird im allgemeinen zumindest bei den technisch wichtigen oder im Laboratorium studierbaren Fällen verhältnismässig klein sein und eine schwache Temperaturabhängigkeit zeigen. Ihr Absolutwert ist durch den Absorptionskoeffizienten des wirksamen Lichtes, durch die Bildungsgeschwindigkeit des aktivierten Aggregates an einem Katalysator usw. bedingt.

Das Weiterreagieren des angeregten Moleküls, d. h. das Wachsen des Keimes erfolgt nun durch einen Prozess (II)

$$\left.\begin{array}{l} H_1 + H = H_2 \\ H_2 + H = H_3 \\ \cdots\cdots\cdots \\ H_j + H = H_{j+1} \\ \cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} \tag{II}$$

bei dem jeder einzelne Schritt erheblich schneller verlaufen soll. j ist der Polymerisationsgrad. Alle H_j sind ebenso ungesättigt wie der Keim und sollen zunächst mit konstanter Geschwindigkeit weiterreagieren. Das Verhältnis $a_{\rm I} : a_{\rm II}$ der Reaktionskonstanten $a_{\rm I}$, $a_{\rm II}$ von Keimbildungsprozess und Wachstum wollen wir mit a bezeichnen.

b) Bimolekulare Keimbildung.

Das monomere abgesättigte Ausgangsmolekül H wandelt sich durch den bimolekularen Prozess

$$H + H = H_2 \tag{I'}$$

in den dimeren ungesättigten Keim H_2 um. Bei Äthylenderivaten kann man die thermische Aktivierungswärme, welche zu der Bildung eines solchen dimeren Doppelradikales notwendig wäre, zu etwa 30000 bis 40000 cal/Mol schätzen, wodurch sich unter Hinzunahme einer plausiblen Stosszahl die Keimbildungsgeschwindigkeit ergibt. Das Weiterreagieren des Keimes erfolgt nun gemäss der ebenfalls bimolekularen Reaktion (II)[1]) genau wie früher, wobei zu bedenken ist, dass nunmehr wegen der Radikalnatur des einen Stosspartners

[1]) Ohne die erste Gleichung.

nur mehr mit einer sehr geringen Aktivierungswärme — nach den vorliegenden Erfahrungen etwa 2000 bis 5000 cal/Mol — zu rechnen ist. Wenn man daher auch über die Grösse des Stosszahlfaktors hier keine plausiblen, wohlbegründeten Annahmen zu machen in der Lage ist, so kann man doch erwarten, dass der Einfluss der geringen Aktivierungswärme überwiegt und ein rasches Wachstum des gebildeten Keimes bewirkt. Wiederum soll das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten a sein. Bei langsamer Keimbildung und raschem Wachstum nimmt daher a einen Wert klein gegen Eins an.

Die jeweils vorhandene Menge H wird durchwegs mit M, die jeweils vorhandene Menge H_j in Fall a) mit M_{j+1} und in Fall b) mit M_j bezeichnet. Durch die ungleiche Indizierung wird die Übereinstimmung einiger Formeln in a) und b) erzielt. Die Polymerisation wird stets als zur Zeit $t = 0$ beginnend angenommen; die Masseinheiten sind derart gewählt, dass $a_{II} = 1$, und zur Zeit $t = 0$ $M = 1$ wird; a_I ist jetzt das frühere a; bei den numerischen Rechnungen ist $a = 1/1000$ und $a = 1/69300$ angenommen. Gesucht wird die Verteilung der Substanz auf die verschiedenen Polymerisationsgrade in den verschiedenen Stadien des Prozesses, insbesondere für $t = \infty$.

2. Die Polymerisation mit monomolekularer Keimbildung.

Die Differentialgleichungen der Kettenreaktion dürfen mit hinreichender[1]) Genauigkeit folgendermassen angesetzt werden:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dM_2}{dt} &= aM - MM_2 \\
\frac{dM_3}{dt} &= MM_2 - MM_3 \\
\frac{dM_4}{dt} &= MM_3 - MM_4 \\
&\dots\dots\dots\dots \\
\frac{dM_n}{dt} &= MM_{n-1} - MM_n \\
&\dots\dots\dots\dots
\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Mit der Transformation

$$M\,dt = dz \tag{2}$$

wird aus (1)

[1]) Hier ist zu bemerken, dass zunächst stillschweigend die Voraussetzung konstanten Volumens gemacht wird und dass die einzelnen M_j nicht miteinander reagieren können. Auf die Möglichkeit, diese Einschränkung fallen zu lassen, soll später noch eingehender zurückgekommen werden.

$$\left.\begin{aligned} \frac{dM_2}{dz} &= a - M_2 \\ \frac{dM_3}{dz} &= M_2 - M_3 \\ \frac{dM_4}{dz} &= M_4 - M_3 \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dM_n}{dz} &= M_{n-1} - M_n. \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die Transformation (2) bedeutet die Einführung eines neuen Zeitmassstabes, dessen Einheit nach Massgabe des Fortschrittes der Reaktion (des Aufbrauchens von H) immer mehr gedehnt wird; z wollen wir im folgenden die Eigenzeit nennen. Für $t=0$ soll auch $z=0$ sein. Dann gilt

$$z = \int_0^t M\,dt\,. \tag{4}$$

Es wird sich zeigen, dass z für $t \to \infty$ einen endlichen Grenzwert z_∞ besitzt.

Für $z=0$ sind alle $M_n=0$. Die Lösung des Systems (3) mit dieser Anfangsbedingung lautet, wie man nach bekannten Methoden findet und auch durch Einsetzen leicht nachprüft,

$$M_n = e^{-z} v_n, \tag{5a}$$

worin die v_n rekursiv durch

$$\begin{aligned} \frac{dv_2}{dz} &= a e^{z} \\ \frac{dv_n}{dz} &= v_{n-1} \\ z = 0 \;&\text{ für }\; v_n = 0 \end{aligned} \tag{5b}$$

bestimmt sind. Sukzessive Integration ergibt

$$v_n = a\left(e^{z} - \sum_{\varrho=0}^{n-2} \frac{z^\varrho}{\varrho!}\right) \tag{5c}$$

oder mit Benutzung der Potenzreihe für e^z

$$v_n = a \sum_{\varrho=n-1}^{\infty} \frac{z^\varrho}{\varrho!}. \tag{5d}$$

Daher wird

$$M_n = a e^{-z} \sum_{\varrho=n-1}^{\infty} \frac{z^\varrho}{\varrho!}. \tag{6}$$

Es gilt offenkundig $M_2 > M_3 > M_4 \cdots$. Die relativen Massen nM_{n+1} der einzelnen Polymeren sind jedoch nicht absteigend. Das an Masse

stärkst vertretene Polymere hat, wie man leicht nachrechnet, ungefähr den Polymerisationsgrad $\sqrt{2z}$ bis z, der also mit der Zeit langsam zunimmt.

Die (auf den Anfangswert $M = 1$ reduzierte[1])) Gesamtanzahl $N = \sum_{2}^{\infty} M_n$ von in der Kettenreaktion stehenden Molekülen ist

$$N = ae^{-z}\left[\begin{array}{l} z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{2\cdot 3} + \cdots \\ \quad + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{2\cdot 3} + \cdots \\ \qquad\quad + \frac{z^3}{2\cdot 3} + \cdots \\ \qquad\qquad\quad + \cdots \end{array}\right] \begin{array}{l} = ae^{-z}\left(z + z^2 + \frac{z^3}{2} + \cdots\right) \\ \\ = ae^{-z}\cdot ze^{z}, \\ \\ \end{array}$$

also
$$N = az. \tag{7}$$

Die in diesen Molekülen gebundene Menge der Ausgangssubstanz H ist

$$S = \sum_{n=2}^{\infty}(n-1)\,M_n = \sum_{n=2}^{\infty}(n-2)\,M_n + \sum_{n=2}^{\infty} M_n = S' + N = S' + az,$$

wofern
$$\sum_{n=2}^{\infty}(n-2)\,M_n = S'$$

gesetzt wird. Man findet leicht

$$S' = ae^{-z}\left[\begin{array}{l} \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{2\cdot 3} + \frac{z^4}{2\cdot 3\cdot 4} + \cdots \\ \qquad + \frac{2z^3}{2\cdot 3} + \frac{2z^4}{2\cdot 3\cdot 4} + \cdots \\ \qquad\qquad\quad + \frac{3z^4}{2\cdot 3\cdot 4} + \cdots \end{array}\right]$$

$$= ae^{-z}\left[\frac{z^2}{2} + (1+2)\frac{z^3}{2\cdot 3} + (1+2+3)\frac{z^4}{2\cdot 3\cdot 4} + \cdots\right]$$

und wegen
$$1 + 2 + 3 + \cdots + m = \frac{m(m+1)}{2}$$

$$S' = \frac{ae^{-z}}{2}\left[z^2 + z^3 + \frac{z^4}{2} + \frac{z^5}{2\cdot 3} + \cdots\right] = \frac{ae^{-z}}{2} z^2 e^{z} = \frac{az^2}{2}$$

und somit
$$S = az + (az^2/2). \tag{8}$$

Die zur Zeit z noch vorhandene Menge M des Ausgangsmaterials H ist, da $M + S$ zeitlich konstant ist und anfangs $M = 1$, $S = 0$, also $M + S = 1$ ist,
$$M = 1 - S = 1 - az - (az^2/2). \tag{9}$$

1) Dies wird im folgenden nicht mehr ausdrücklich gesagt.

Die Lösung $z = z_\infty$ der Gleichung

$$1 - az - (az^2/2) = 0 \tag{10}$$

stellt den Wert der Eigenzeit z dar, zu dem das Ausgangsmaterial gerade verbraucht ist; er entspricht natürlich $t = \infty$. In erster Näherung ist $z_\infty = \sqrt{2/a}$. Mit $a = 1/1000$ ergibt (10)

$$z_\infty = 43{\cdot}73.$$

Einsetzen von (9) in (4) liefert die Differentialgleichung

$$dz/dt = 1 - az - (az^2/2), \tag{11}$$

welche den Anschluss der Eigenzeit an die gewöhnliche Zeit herstellt. Ihre Auflösung interessiert nicht weiter.

Die Werte von M_n für $z = z_\infty$ stellen den Zustand des Systems am Ende des Prozesses dar. Dieser Zustand liegt praktisch vor, sobald fast alles H verbraucht ist. Dann ist auch z nur noch ganz wenig kleiner als z_∞. Fig. 1 und die beigefügte Tabelle stellt die Mengen der einzelnen Polymeren im Zeitpunkt $z = 10$ dar, der noch einem Anfangsstadium der Reaktion entspricht. Fig. 2 und 2a zeigen den gesamten in Reaktion stehenden Materieanteil S als Funktion der Zeit t (mit Benutzung von (11) gerechnet). Fig. 3 und 3a stellen die Schlussverteilung für $t \to \infty$ dar.

Die Zahl polymerisierter Moleküle (d. h. Ketten mit mehr als einem Glied) zur Zeit z ist $N - M_2$, die Zahl mindestens viergliedriger $N - M_2 - M_3 - M_4$ usw. Die in den genannten Systemteilen enthaltene Substanzmenge wird durch $S - M_2$ bzw. $S - M_2 - 2\,M_3$, $S - M_2 - 2\,M_3 - 3\,M_4$ usw. dargestellt.

Zum Zwecke der Verwendung im folgenden Paragraphen seien noch zwei charakteristische Zeitpunkte z_A und z_B betrachtet. z_A soll die Bedingung erfüllen, dass zu dieser Zeit H noch nicht wesentlich weniger geworden, also M noch nahe gleich Eins ist:

$$az + (az^2/2) \ll 1.$$

z_B soll die Bedingung erfüllen, dass zu dieser Zeit bereits der grösste Teil von H nach Prozess (II), und nur ein vernachlässigbarer Teil nach Prozess (I) reagiert. Damit dies der Fall sei, muss nach den Gleichungen (1)

$$aM \ll MM_2 + MM_3 + MM_4 + \cdots = MN,$$

also

$$a \ll N$$

gelten. Wegen (7) folgt daraus

$$z_B \gg 1.$$

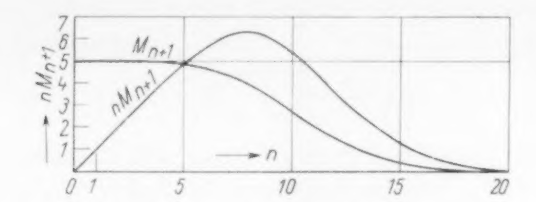


Fig. 1. Polymerisation mit monomolekularer Keimbildung in einem Anfangsstadium. $a = 10^{-3}$, $z = 10$. Noch nicht in Reaktion: $M = 0·94 = 94\%$. In Reaktion: $S = 6\%$. Mindestens zweigliedrig: 5·9%. Mindestens dreigliedrig: 5·7%. Mindestens viergliedrig: 5·4%.

n	1	2	3	4	5	6	7	8
M_{n+1} ‰	1·0000	0·9995	0·9972	0·9897	0·9707	0·9329	0·8698	0·7798
nM_{n+1} ‰	1·000	1·999	2·992	3·959	4·854	5·597	6·089	6·338
n	9	10	11	12	13	14	15	16
M_{n+1} ‰	0·6672	0·5424	0·4170	0·3031	0·2082	0·1356	0·0834	0·0486
nM_{n+1} ‰	6·005	5·424	4·587	3·637	2·720	1·898	1·251	0·778
n	17	18	19	20	21	22	23	24
M_{n+1} ‰	0·0270	0·0142	0·0071	0·0034	0·0016	0·0007	0·0003	0·0001
nM_{n+1} ‰	0·459	0·256	0·135	0·069	0·033	0·015	0·007	0·003

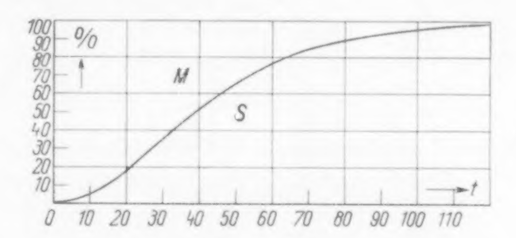


Fig. 2. Die gesamte Polymerisation als Funktion der Zeit. $a = 1/1000$.

t	10·2	19·1	29·7	36·4	44·6	56·2	64·6	70·2	77·4	87·9	107·7	∞
S %	5·0	16·2	33·8	45·0	57·8	72·2	80·0	84·0	88·2	92·4	96·8	100·0

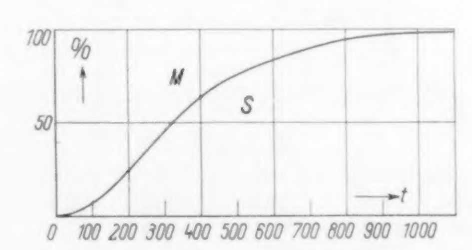


Fig. 2a. Die gesamte Polymerisation als Funktion der Zeit. $a = 1/69300$.

t	10·0	50·3	102·5	159·0	223·4	302·8	415·1	677·2	760·1	1075·8
S ‰	0·7	18·0	72·1	162·3	288·6	450·9	649·4	883·9	935·1	987·7

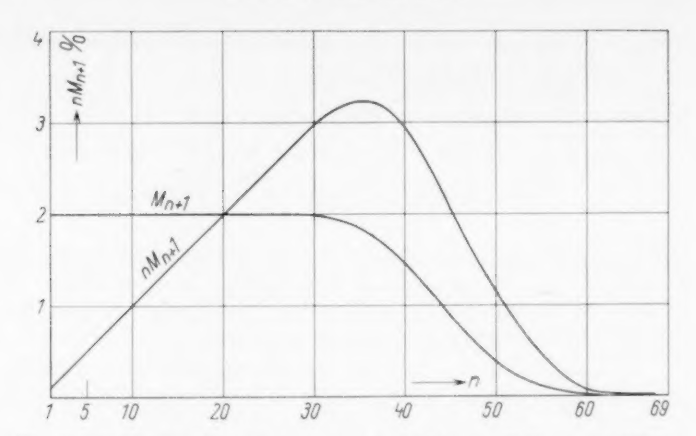


Fig. 3. Schlussverteilung im monomolekularen Fall. $a = 1/1000$.

n	5	10	15	20	25	30	31	32
M_{n+1} ‰	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000	0·989	0·983	0·974
nM_{n+1} ‰	5	10	15	20	25	29·67	30·47	31·17
n	33	34	35	36	37	38	39	40
M_{n+1} ‰	0·961	0·945	0·924	0·897	0·865	0·827	0·784	0·735
nM_{n+1} ‰	31·71	32·13	32·34	32·29	32·01	31·43	30·58	29·39
n	45	50	55	60	65	70		
M_{n+1} ‰	0·444	0·190	0·056	0·011	0·002	0·000		
nM_{n+1} ‰	19·98	9·50	2·63	0·67	0·13	0·01		

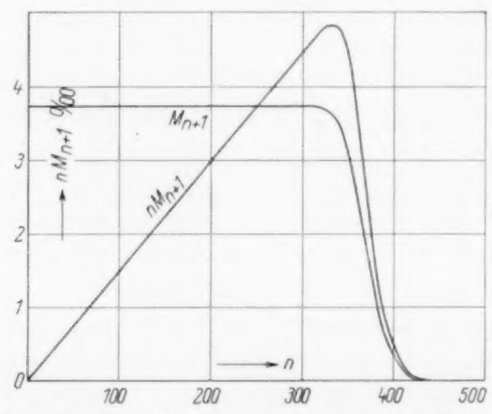


Fig. 3a. Die Schlussverteilung bei monomolekularer Keimbildung. $a = 1/69300$.

n	10	100	200	299	319	324	329
M_{n+1} ‰	0·0149	0·0149	0·0149	0·0149	0·0148	0·0147	0·0146
nM_{n+1} ‰	0·15	1·49	2·97	4·44	4·72	4·77	4·81
n	334	339	344	349	374	419	
M_{n+1} ‰	0·0144	0·0140	0·0136	0·0128	0·0063	0·0001	
nM_{n+1} ‰	4·82	4·77	4·67	4·48	2·35	0·05	

Wenn z_A und z_B in einen Zeitpunkt Z zusammenfallen sollen, muss Z die Bedingungen

$$aZ + (aZ^2/2) \ll 1$$

und

$$Z \gg 1$$

gleichzeitig erfüllen. Die erste Bedingung ist gleichbedeutend mit

$$(a/2)\,(Z+1)^2 - (a/2) \ll 1$$

oder (wegen der Kleinheit von a) mit

$$(a/2)\,(Z+1)^2 \ll 1$$

oder

$$(Z+1)^2 \ll (2/a)$$

oder mit unseren Festsetzungen

$$(Z+1)^2 \ll 2000.$$

Die zweite Bedingung kann ebensogut

$$Z+1 \gg 1$$

geschrieben werden.

Eine Zahl $Z+1$, die gross gegen 1, deren Quadrat jedoch klein gegen 2000 ist, ist etwa 11 oder 12. Dies ergäbe $Z=10$ oder 11. Wenn a um Grössenordnungen kleiner ist als hier angenommen, d. h. wenn Keimbildung und Kettenwachstum im Tempo noch stärker differieren, ist das Kompromiss $z_A = z_B$ exakter erfüllbar, und das Gegenteil gilt ebenfalls.

3. Die Polymerisation mit bimolekularer Keimbildung.

Die Differentialgleichungen lauten jetzt

$$\left.\begin{aligned} \frac{dM_2}{dt} &= aM^2 - MM_2 \\ \frac{dM_3}{dt} &= MM_2 - MM_3 \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dM_n}{dt} &= MM_{n-1} - MM_n \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

oder mit der früheren Transformation (2), (4) der Zeit t in eine Eigenzeit z

$$\left.\begin{aligned} \frac{dM_2}{dz} &= aM - M_2 \\ \frac{dM_3}{dz} &= M_2 - M_3 \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dM_n}{dz} &= M_{n-1} - M_n \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

Wir teilen den zeitlichen Ablauf des Prozesses durch den charakteristischen Zeitpunkt $z = Z$ in zwei Teile:

$$\text{Erster Zeitabschnitt: } 0 \leqq z \leqq Z,$$

$$\text{Zweiter Zeitabschnitt: } Z \leqq z \leqq z_\infty.$$

Im ersten Abschnitt kann M durch 1 ersetzt werden. Dadaurch wird (13) zu (3) und die Lösungen (6), (7) können ohne weiteres (mit der durch die Eigenschaften von Z abschätzbaren Ungenauigkeit) übernommen werden. (8), (9) sind wegen der geänderten Indizierung unwesentlich abzuändern:

$$S = \sum_{n=2}^{\infty} n M_n = \sum_{n=2}^{\infty} (n-2) M_n + 2 \sum_{n=2}^{\infty} M_n = S' + 2 a z,$$

$$S = 2 a z + (a z^2/2). \tag{8'}$$

$$M = 1 - S = 1 - 2 a z - (a z^2/2). \tag{9'}$$

Im zweiten Abschnitt reagiert fast das ganze noch vorhandene H mit den zur Zeit Z bereits gebildeten H_j, die gleichförmig weiterwachsen und immer länger werden. Die erste Gleichung (13) ist für das weitere Schicksal dieser Ketten unwesentlich, und es ist im Rahmen der vorliegenden Näherung gleichgültig, welcher Wert M in ihr steht. Daher dürfen wir im zweiten Zeitabschnitt erst recht $M = 1$ stehen lassen. Dann haben wir wiederum das System (3), und die Lösungen (6), (7) haben wiederum Geltung. Dies gilt jedoch nur für diejenigen Ketten, welche im charakteristischen Zeitpunkt bereits existiert haben. Da die durch den Polymerisationsgrad gemessenen Kettenlängen, wie man sich leicht überlegt, bezogen auf die Eigenzeit im Mittel mit der Geschwindigkeit 1 zunehmen, beherrschen wir nun im wesentlichen die Verteilung für die Polymerisationsgrade $j = z - Z$, am Schluss des Prozesses somit die Verteilung für $j = z_\infty - Z$. Da die im zweiten Zeitabschnitt gekeimten Ketten an Materiemenge neben den älteren keine grosse Rolle spielen, kann man die Berechnung von S auch im zweiten Zeitabschnitt in erster Näherung nach (8') vornehmen, ebenso wie es im ersten geschehen ist.

Die Formeln des monomolekularen Falles können ersichtlich als Näherungen für den bimolekularen Fall gebraucht werden, an denen nur noch Korrekturglieder anzubringen sind.

Berechnung der Korrektur ΔM_n für den bimolekularen Fall.

Wir suchen demnach ΔM_n für den Zeitpunkt $z = z_0$. Die Berechnung stützt sich darauf, dass zum Zeitpunkt $z = h$ nicht die

Menge 1, sondern die um $S(h) = 2ah + (a/2)h^2$ geringere Menge M der Ausgangssubstanz vorhanden ist. Aus der Zeit von h bis $h + dh$ stammt daher die Korrektur[1])

$$d(\Delta M_n) = -\left[a e^{-(z_0-h)} \sum_{\varrho=n-1}^{\infty} \frac{(z_0-h)^\varrho}{\varrho!}\right] \cdot d[S(h)], \tag{14}$$

worin
$$d[S(h)] = a(2+h)dh$$
einzusetzen ist. Es wird also

$$\Delta M_n = -\int_0^{z_0} a e^{-(z_0-h)} \sum_{\varrho=n-1}^{\infty} \frac{(z_0-h)^\varrho}{\varrho!} a(2+h)\,dh$$

und mit der Substitution

$$z_0 - h = k \tag{15}$$

$$\Delta M_n = -a^2 \int_0^{z_0} \left(e^{-k} \sum_{\varrho=n-1}^{\infty} \frac{k^\varrho}{\varrho!}\right)(2 + z_0 - k)\,dk$$

oder

$$\Delta M_n = -a^2\left[(z_0+2)\int_0^{z_0}\left(e^{-k}\sum_{\varrho=n-1}^{\infty}\frac{k^\varrho}{\varrho!}\right)dk - \int_0^{z_0}\left(e^{-k}\sum_{\varrho=n-1}^{\infty}\frac{k^\varrho}{\varrho!}\right)k\,dk\right]. \tag{16}$$

Die hier auftretende Funktion

$$f(n, k) = e^{-k}\sum_{\varrho=n-1}^{\infty}\frac{k^\varrho}{\varrho!}$$

kann, je grösser k ist, mit desto grösserer Annäherung ersetzt werden durch die Stufenfunktion

$$g(n, k) = \begin{cases} 1 & \text{für } n-1 \leqq k \\ 0 & \text{für } n-1 > k. \end{cases}$$

Wenn wir mit g anstatt mit f rechnen, verschwindet also die Korrektur ΔM_n für $n-1 > z_0$. Für $n-1 \leqq z_0$ wird das erste Integral in (16) gleich $\int_{n-1}^{z_0} dk = z_0 - n + 1$, das zweite gleich

$$\int_{n-1}^{z_0} k\,dk = \frac{z_0^2}{2} - \frac{(n-1)^2}{2} = \frac{(z_0-n+1)(z_0+n-1)}{2},$$

[1]) Vgl. Gleichung (6). Es ist das zu (1) analoge Gleichungssystem

$$\begin{cases} d/dt\,[d(\Delta M_2)] = -aM\,dS(h) - M\,d(\Delta M_2) \\ d/dt\,[d(\Delta M_3)] = M\,d(\Delta M_2) - M\,d(\Delta M_3) \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

anzusetzen und zu integrieren. Das Differential (2) der Eigenzeit bleibt dasselbe.

und es wird

$$\varDelta M_n = -a^2\left[(z_0+2)(z_0-n+1)-\frac{(z_0-n+1)(z_0+n-1)}{2}\right]$$
$$= -\frac{a^2}{2}(z-n+1)(4+2z_0-z_0-n+1)$$
$$= -\frac{a^2}{2}(z_0-n+1)(z_0-n+3)$$
$$= -\frac{a^2}{2}\left[(z_0-n+2)^2-1\right].$$

Die auf die Masse bezogene Korrektur wird also

$$n\varDelta M_n = -\frac{a^2}{2}n\left[(z_0-n+2)^2-1\right] \qquad (17)$$

und summiert über alle n angenähert (man ersetzt die Summation am einfachsten durch eine Integration)

$$\varDelta S \doteq -(a^2 z_0^4/24). \qquad (18)$$

Wenn wir die Korrektur für das Ende der Polymerisation berechnen ($t=\infty$, $z_0 = z_\infty \doteq \sqrt{(2/a)}$), wird nach (18)

$$\varDelta S \doteq -(1/6).$$

Von Hause aus musste am Ende $S=1$ sein, damit $M=0$ wird. Der Umstand, dass 1/6 gerade noch als klein gegen 1 angesehen werden kann, legitimiert das eingeschlagene Verfahren.

Aus (18) folgen die korrigierten Werte

$$S_{\text{korr}} = S + \varDelta S = 2az + \frac{a}{2}z^2 - \frac{a^2}{24}z^4, \qquad (19)$$

$$M_{\text{korr}} = 1 - S_{\text{korr}} = 1 - 2az - \frac{a}{2}z^2 + \frac{a^2}{24}z^4. \qquad (20)$$

Nullsetzen von (20) liefert den korrigierten Wert für z_∞. Es ergibt sich, fast unabhängig von a, um 12·6 % höher als der alte. Der Einfluss dieses Umstandes auf die Schlussverteilung, an der die Korrektur (17) erst anzubringen ist, ist nicht beträchtlich. Die höheren Polymeren werden etwas häufiger, als Gegenstück dazu, dass die niedrigen nach (17) seltener werden.

Man kann natürlich mit der Korrektur (18) eine neue Gleichung (14) ansetzen, dadurch eine zweite Näherung erzielen usw. Die aufeinanderfolgenden Korrekturen sind von wechselndem Vorzeichen, ihre Beträge mit grosser Wahrscheinlichkeit absteigend, so dass Konvergenz zu erwarten ist. Wir verzichten hier auf die Durchführung. Die Fig. 4 und 4a stellen die jetzt gültige Schlussverteilung für $t \to \infty$ dar. Für ein Anfangsstadium kann die frühere Fig. 1 wiederum als typisch angesehen werden; die Zeitabhängigkeit von S wird sehr angenähert durch die früheren Fig. 2 und 2a dargestellt.

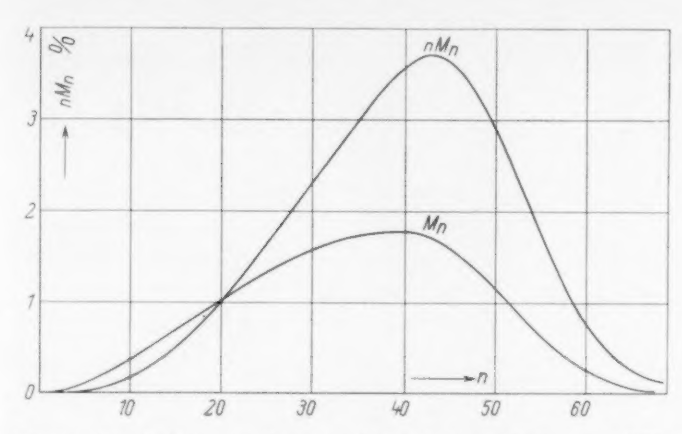


Fig. 4. Die Schlussverteilung im bimolekularen Fall. $a = 1/1000$.

n	11	16	21	26	31	37	40	42
$M_n\,^0/_{00}$	0·220	0·388	0·550	0·688	0·800	0·880	0·890	0·874
$nM_n\,^0/_{00}$	2·4	6·2	11·6	17·9	24·8	32·6	35·6	36·7

n	43	44	46	50	55	60	65
$M_n\,^0/_{00}$	0·859	0·835	0·772	0·586	0·316	0·127	0·042
$nM_n\,^0/_{00}$	36·9	36·7	35·5	29·3	17·4	7·6	2·7

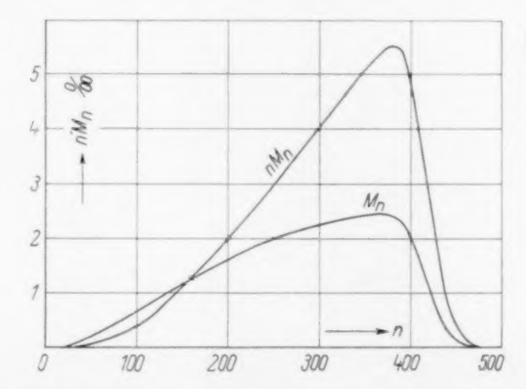


Fig. 4a. Die Schlussverteilung im bimolekularen Fall. $a = 1/69300$.

n	16	70	116	216	340	360	365	370	375
$M_n\,^0/_{00}$	0·0002	0·0024	0·0049	0·0104	0·0142	0·0144	0·0145	0·0145	0·0145
$nM_n\,^0/_{00}$	0·00	0·17	0·57	2·26	4·83	5·18	5·29	5·37	5·44

n	380	385	400	410	415	430	440	460	480
$M_n\,^0/_{00}$	0·0144	0·0142	0·0123	0·0098	0·0084	0·0041	0·0021	0·0003	0·0000
$nM_n\,^0/_{00}$	5·47	5·46	4·93	4·02	3·49	1·76	0·92	0·14	0·01

Schlussbemerkung.

Wir haben gesehen, dass z_∞ im monomolekularen Fall etwa $\sqrt{2/a}$, im bimolekularen Fall etwa $1\cdot126\sqrt{2/a}$ war. Die Beispiele (Fig. 3, 3a, 5, 5a) zeigen nun, dass der in der Schlussverteilung an Masse stärkst vertretene Polymerisationsgrad etwa durch $0\cdot9\, z_\infty$ dargestellt wird. Wegen der Bedeutung von a können wir somit sagen:

Der in der Schlussverteilung am stärksten vertretene Polymerisationsgrad wird angenähert dargestellt bei monomolekularer Keimbildung durch

$$1\cdot3\sqrt{\frac{\text{Reaktionskonstante des Kettenwachstums}}{\text{Reaktionskonstante der Keimbildung}}},$$

bei bimolekularer Keimbildung durch

$$1\cdot4\sqrt{\frac{\text{Reaktionskonstante des Kettenwachstums}}{\text{Reaktionskonstante der Keimbildung}}}.$$

Die hier gebrachten Ergebnisse können noch dahin verfeinert werden, dass die Isomerisationsreaktionen, der Zerfall längerer Ketten in kürzere sowie die Vernetzungen von Ketten mit berücksichtigt werden. Diese Verfeinerungen werden in einer folgenden Arbeit gebracht werden. Dort werden auch Vergleiche mit experimentellen Daten angestellt werden.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.